Ueber die

Einwirkung einiger aromatischer Hydrazine

auf

ungesättigte zweibasische Säuren

der

aliphatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Otto Klamroth

aus Braunschweig.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1895.

Referent: Herr Professor Dr. **A. Michaelis.**

Seiner guten Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0039

Einleitung.

Eine der interessantesten Verbindungen der organischen Chemie ist unzweifelhaft das Phenylhydrazin, welches im Jahre 1875 von E. Fischer entdeckt worden ist. Dasselbe erwies sich ähnlich wie das Hydroxylamin als ein empfindliches Reagens auf Aldehyde und Ketone; denn wie die Aldehyde bei der Kondensation mit Hydroxylamin unter Wasserabspaltung die sogenannten Aldoxime liefern, so entstehen hier bei Wechselwirkung von Phenylhydrazin oder dessen Homologen mit Aldehyden und Ketonen die Hydrazone und Osazone.

Durch Behandlung der Hydrazone mit verdünnter Salzsäure oder Chlorzink konnte E. Fischer leicht zu den bis dahin schlecht zugänglichen substituirten Indolen gelangen, deren Ausgangsglied, 1868 von Baeyer gefunden, für die Konstitution der ganzen Indigogruppe von Bedeutung ist.

Die Osazone der Zuckerarten ferner ermöglichten es, aus den syrupösen Substanzen die Zuckerarten krystallinisch abzuscheiden und eingehend zu charakterisiren. Kondensirt man primäre aromatische Hydrazine mit Ketonsäuren, so kommt man zu den Pyrazolderivaten, deren wichtigstes das zuerst von Knorr erhaltene Phenyldimethylpyrazolon darstellt, welches als Fiebermittel im Handel unter dem Namen „Antipyrin“ bekannt ist.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Chloride, Anhydride oder Ester zweibasischer Säuren, sowie auf letztere selbst kommen wir zu einer weiteren Reihe von Körpern, in denen je nach dem Verhältnis, in welchem die beiderseitigen Agentien angewendet werden, eine oder beide Hydroxylgruppen durch Phenylhydrazinreste ersetzbar sind. Bei Anwendung von einem Molekül Säure mit einem Molekül Phenyhydrazin erhalten wir einen Körper, welcher eine Carboxylgruppe noch unverändert enthält, während das Hydroxyl der anderen durch den Phenylhydrazinrest ersetzt worden ist. Es sind dieses Körper von dem Typus:

$$R\!<\!\begin{matrix}CO\,.\,OH\\CO\,.\,NH-NH-C_6H_5\end{matrix}.$$

Lassen wir dagegen ein Molekül Säure mit zwei Molekülen Phenylhydrazin reagiren, so werden beide Hydroxylgruppen durch Phenylhydrazinreste ersetzt, und wir erhalten Körper der allgemeinen Formel:

$$R\!<\!\begin{matrix}CO\,.\,NH-NH\,.\,C_6H_5\\CO\,.\,NH-NH\,.\,C_6H_5\end{matrix}.$$

Bei Einwirkung von gleichen Molekülen Säure und Phenylhydrazin kann aber auch neben oben angeführter Säure unter Ringschluss ein fünf- oder sechsgliedriger Ring entstehen, je nachdem beide Hydroxylgruppen durch den Rest

$$=N-NH\,.\,C_6H_5,$$

oder durch den Rest

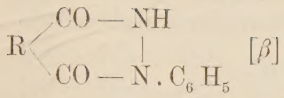
$$\begin{matrix}-NH\\|\\-N\,.\,C_6H_5\end{matrix}$$

ersetzt worden sind.

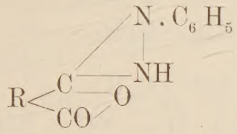
Wir kommen so zu isomeren Körpern, welche man allgemein als α- und β-Verbindungen bezeichnet, und die den Formeln

$$R\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!N-NH\,.\,C_6H_5\,[\alpha]$$

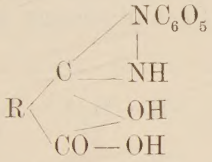
und



entsprechend zusammengesetzt sind. Die Körper letzterer Formel könnten auch folgende Atomanordnung zeigen:



Ein solcher Körper würde jedoch durch Alkalien leicht aufspaltbar sein, indem ein Salz der Säure

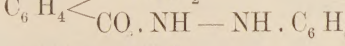


entstehen würde, aus dem durch Säuren die entsprechende Säure ausgefüllt werden müsste.

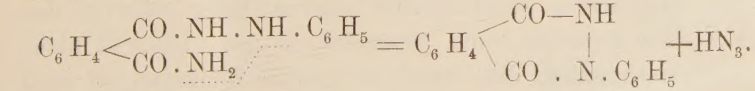
Da aber die bis jetzt dargestellten β Verbindungen sich durchaus nicht diesem entsprechend verhalten, so dürfte wohl erstere Formel die wahrscheinlichere sein.

Wegen ihres eigentümlich sechsgliedrig geschlossenen Ringes sind diese Körper von besonderem Interesse und laden zu näherer Untersuchung ein. Die erste derartige Verbindung von der Phtalsäure, der einfachsten zweibasisch aromatischen Säure, erhielt Hötte[1] auf dreifache Weise.

Zunächst gelangte er zu dem Körper durch Erhitzen von Anilidophtalyldiamid



unter Austritt von Ammoniak:



[1] Hötte, J. pr. [2] 35.

Unter Abspaltung ferner von Phenylhydrazin beim Erhitzen des Dianilidophtalyldiamids

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH-NH-C_6H_5\\CO-NH-NH-C_6H_5\end{matrix}$$

gelangte er zu demselben Körper im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH-NH-C_6H_5\\CO-NH-NH-C_6H_5\end{matrix}=C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\|\\CO-N-C_5H_6\end{matrix}+C_6H_5-NH-NH_2.$$

Drittens erhielt er die β-Verbindung, das β-Phtalylphenylhydrazin, auch beim Erhitzen von gleichen Molekülen Phtalimid und Phenylhydrazin unter Abspaltung von Ammoniak:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH+H_2N-NH-C_6H_5$$

$$=C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\|\\CO-N-C_6H_5\end{matrix}+NH_3.$$

Auf noch einem anderen Wege, nämlich aus Phtalsäureanhydrid und Phenylhydrazin will G. Pellizzari gleichfalls diese β-Verbindung erhalten haben, während Hötte auf diese Weise nur zu der Phenylhydrazinphtalsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.OH\\CO.NH-NH-C_6H_5\end{matrix}$$

und beim Erhitzen derselben auf 170° unter Wasserabspaltung zu dem α-Phtalylphenylhydrazin

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N-NH-C_6H_5$$

gekommen sein will.

Auf Grund der Beobachtungen jedoch, die ich mit den Anhydriden zweibasischer ungesättigter Säuren der Fettreihe gemacht habe, erscheint es mir vielleicht nicht unwahrscheinlich, dass unter geeigneten Bedingungen auch nebenbei β-Phtalylphenylhydrazin gebildet wird, und dass

Pellizzari diese Verbindung thatsächlich in Händen gehabt hat. Das beweist der von ihm angegebene Schmelzpunkt 210°, welcher mit dem von Hötte für das β-Phtalylphenylhydrazin gefundenen genau übereinstimmt.

Es kann nämlich bei der Kondensation beider Agentien einmal das eine Wasserstoffatom der Amidgruppe und das der Imidgruppe des Phenylhydrazins in Reaktion treten

$$R{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + HHN - NH - C_6H_5 = R\begin{matrix}CO-NH\\ \quad\ |\\CO-N-C_6H_5\end{matrix} + H_2O;$$

oder es bildet sich beim Zusammenbringen beider Körper zunächst ein Additionsprodukt, welches beim Erhitzen über 100° Wasser abspaltet und so in eine β-Verbindung übergeht:

$$R{<}\begin{matrix}CO-NH-NH-C_6H_5\\CO\,.\,OH\end{matrix} = R\begin{matrix}CO-NH\\ \quad\ |\\CO-N-C_6H_5\end{matrix} + H_2O.$$

Nach der Annahme Höttes sollen dagegen nur die beiden Amidwasserstoffatome reagiren:

$$R{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + H_2N-NH-C_6H_5 = R{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}N-NH-C_6H_5 + H_2O$$

so dass eine α-Verbindung entstehen mnss.

Hötte stützt seinen Beweis auf die Thatsache, dass bei Anwendnng eines sekundären Hydrazins die beiden Amidwasserstoffatome austreten. So erhielt er bei der Kondensation gleicher Moleküle Diphenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid das α-Phtalyldiphenylhydrazin:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + H_2N-N{<}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}\begin{matrix}N\\ \quad\ |\\N-C_6H_5\\ \quad\ |\\C_6H_5\end{matrix} + H_2O.$$

Da aber das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch einen Phenylrest ersetzt worden ist, so konnte die

Reaktion nicht anders verlaufen. Deshalb ist sein Rückschluss, dass bei derartigen Kondensationen mit primären Hydrazinen immer nur die beiden Amidwasserstoffatome austreten können, nicht unbedingt richtig. Man kann vielmehr mit derselben Berechtigung annehmen, dass ein Wasserstoffatom der Amidgruppe und das der Imidgruppe an der Reaktion beteiligt sein können. — In der That kann man auch von verschiedenen zweibasischen gesättigten Säuren der aliphatischen Reihe derartige β-Verbindungen erhalten.

Von der einfachsten zweibasischen Säure, der Oxalsäure, ist eine β-Hydrazidverbindung bis jetzt nicht bekannt, wohl aber von der nächst höheren Säure, der Malonsäure.

Das β-Malonylphenylhydrazin stellten A. Michaelis und Burmeister[1] durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester dar. Es entstand hier zunächst eine Verbindung, in welcher merkwürdigerweise das Chloratom unangegriffen und der Phenylhydrazinrest an Stelle eines Aethoxyls getreten war:

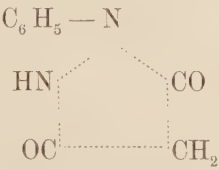
$$\begin{array}{l} CO.O.C_2H_5 \\ | \\ CH.Cl \\ | \\ CO.N_2H_2.C_6H_5. \end{array}$$

Indem dann noch zwei Moleküle Phenylhydrazin weiter einwirkten, wurde das eine Molekül gespalten in Benzol, Stickgas und 2 Wasserstoffatome, die weiter obige Verbindung reduzierten unter Abspaltung von Salzsäure; diese vereinigte sich mit dem zweiten Molekül Phenylhydrazin zu salzsaurem Phenylhydrazin. Es entstand so der von Michaelis und Burmeister Malonsäureesterphenylhydrazid genannte Körper:

$$\begin{array}{l} CO.O.C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.N_2H_2.C_6H_5. \end{array}$$

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. XXV. 1502.

Durch wässerige Kalilauge ist dieser Körper leicht verseifbar, so dass unter Austritt des Imidwasserstoffatomes mit der Äthoxylgruppe unter Ringschluss ein Körper resultiert, welcher, da er von dem Phenylpyrazolidin $C_9H_{12}N_2$ abgeleitet werden kann, indem in 2 Methylengruppen je 2 Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind, 1-Phenyl 3,5-pyrazolidon genannt worden ist:



Das einen sechsgliedrigen Ring bildende β-Hydrazid der nächsthöhern Säure, der Bernsteinsäure, wurde von A. Michaelis und Hermens[1] auf zweifache Weise erhalten.

Der Versuch, das β-Succinylphenylhydrazid analog dem 1-Phenyl-3,5-Pyrazolidon durch Verseifen von Bernsteinsäureesterphenylhydrazid mit verdünnter Kalilauge darzustellen, schlug fehl. Es resultierte hier ein Körper, dessen Elementaranalyse auf 2 Moleküle Bernsteinsäurephenylhydrazid weniger ein Molekül Wasser hinwies; es hatten sich also aus 2 Molekülen Bernsteinsäureesterphenylhydrazid 2 Moleküle Bernsteinsäurephenylhydrazid gebildet, welche dann weiter unter Wasserabspaltung eine anhydridartige Verbindung eingingen:

$$C_2H_4\!<\!\begin{matrix}CO\text{--}NH\text{--}NH\text{--}C_6H_5\\ CO.O.C_2H_5\end{matrix} \qquad C_2H_4\!<\!\begin{matrix}CO\text{--}NH\text{--}NH\text{--}C_6H_5\\ CO.OH\end{matrix}$$

$$C_2H_4\!<\!\begin{matrix}CO.O.C_2H_5\\ CO\text{--}NH\text{--}NH\text{--}C_6H_5\end{matrix} \qquad C_2H_4\!<\!\begin{matrix}CO.OH\\ CO\text{--}NH\text{--}NH\text{--}C_6H_5\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}C_6H_5\text{--}NH\text{--}NH\text{--}CO\text{--}C_2H_4\text{--}CO\\ C_6H_5\text{--}NH\text{--}NH\text{--}CO\text{--}C_2H_4\text{--}CO\end{matrix}\!<\!O.$$

Durch Erhitzen dieser Verbindung während einer Stunde auf 170° wurde abermals Wasser abgespalten,

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. XXV. 2751.

und ein Succinylphenylhydrazid erhalten, welches jedoch die α-Verbindung und nicht die erwartete β-Verbindung repräsentierte:

$$\begin{matrix} C_6H_5-NH-NH-CO-C_2H_4-CO \\ C_6H_5-NH-\underline{NH}-CO-C_2H_4-CO \end{matrix}\!\!>O =$$

$$2C_2H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N-NH-C_6H_5+H_2O.$$

Es war diese Verbindung schon von Hötte[1] durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Bernsteinsäureanhydrid bei einer Temperatur von 160—170° erhalten worden.

Durch Einwirkung des Succinylchlorides auf Natriumphenylhydrazin gelang es jedoch, zu der gesuchten β-Verbindung zu kommen. Da aber bei der Reaktion neben Kochsalz nicht unbeträchtliche Mengen salzsauren Phenylhydrazins gebildet wurden, so entstand die Vermutung, ob das Succinylchlorid nicht weiter auf das salzsaure Phenylhydrazin einwirke. Ein Versuch bestätigte dieses. In der That wurde beim Kochen des salzsauren Phenylhydrazins, in Benzol suspendiert, mit Succinylchlorid das β-Succinylphenylhydrazid erhalten. Die Reaktionen verlaufen demnach im Sinne folgender Gleichungen:

$$2\begin{matrix}CH_2-CO-Cl\\|\\CH_2-CO-Cl\end{matrix}+3\,C_6H_5-N.Na-NH_2=$$

$$2\begin{matrix}CH_2-CO-N-C_6H_5\\|\qquad\qquad|\\CH_2-CO-NH\end{matrix}+3\,NaCl+$$

$$C_6H_5-NH-NH_2.HCl$$

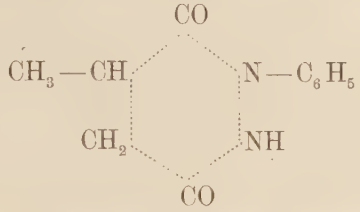
$$\begin{matrix}CH_2-CO-Cl\\|\\CH_2-CO-Cl\end{matrix}+C_6H_5-\underline{NH}-NH\underline{H}.\underline{HCl}=$$

$$\begin{matrix}CH_2-CO-N-C_6H_5\\|\qquad\qquad|\\CH_2-CO-NH\end{matrix}+2\,HCl.$$

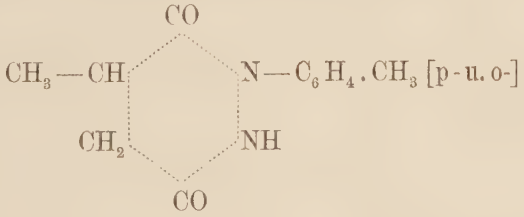
[1] Hötte. J. pr. [2.] 35.

Der Körper stellt eine schön krystallisirende, bei 199° schmelzende Verbindung dar, und ist, da er von einem Hexahydro-o-Pyrazin oder o-Piperazin abgeleitet werden kann, als ein 1-Phenyl-3,6-o-Piperazon anzusprechen.

Neuerdings haben Michaelis und Creutz[1] aus Methylbernsteinsäurechlorid und salzsaurem Phenylhydrazin ein der letzteren Verbindung entsprechendes β-Methylsuccinylphenylhydrazid erhalten:



Auch durch Kondensation von Methylsuccinylchlorid mit p-und o-Tolylhydrazinchlorhydrat sind von denselben derartige sechsgliedrige, schön krystallisirende Verbindungen gefunden worden:



Endlich stellten A. Michaelis und Eiger[2] aus Succinylchlorid und salzsaurem p-und o-Tolylhydrazin auch die entsprechenden Succinyltolylhydrazide, sowie eine Reihe wohlcharakterisierter Derivate derselben dar.

Die mir nun gestellte Aufgabe war, nachzuweisen, dass die Chloride ungesättigter zweibasischer Säuren der aliphatischen Reihe bei der Kondensation mit salzsaurem Phenylhydrazin und dessem Homologen, dem p-Tolyl-

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. XXVI.
[2] Ber. d. D. Chem. Ges. XXVI.

hydrazinchlorhydrat, ebenso zur Bildung eines sechsgliedrigen Ringes fähig sind, wie die der gesättigten. Die Säuren, welche ich auf diese Eigenschaft untersuchte, waren die Fumarsäure, Maleïnsäure und Citraconsäure.

Zunächst versuchte ich aus Fumarylchorid und salzsaurem Phenylhydrazin ein β-Fumarylphenylhydrazid zu erhalten. Es führte aber diese Reaktion, obgleich der Versuch nach den verschiedensten Seiten hin modifiziert wurde, nur zu einem gelben, aus keinem Lösungsmittel krystallisirbaren Pulver, dessen Analyse auf die erwartete Verbindung nur annähernd stimmende Zahlen lieferte.

Ein Versuch, diesen Körper aus der Acetylverbindung

$$\begin{array}{l} CH-CO-N-C_6H_5 \\ \| \qquad\quad | \\ CH-CO-N-C_2H_3O \end{array}$$

zu erhalten, führte gleichfalls nicht zum Ziele. Es entstand nämlich bei der Kondensation von Acetylphenylhydrazin mit Fumarsäurechlorid zwecks Darstellung oben angeführter Acetylverbindung kein geschlossener Ring, sondern eine offene, unten näher zu besprechende Verbindung, welche als ein Fumaryldiacetylphenylhydrazin zu betrachten ist.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-N-NH-CH_3O_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CO \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad CH \\ \qquad\quad : \\ \qquad\quad CO \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5-N-NH-C_2H_3O. \end{array}$$

Merkwürdiger Weise erhielt ich aber den gesuchten sechsgliedrigen Ring bei dem Versuche, aus Bibrombernsteinylchlorid und salzsaurem Phenylhydrazin ein β-Bibrom-

succinylphenylhydrazid darzustellen. Bei der Reaktion werden die beiden Bromatome mit abgespalten, und aus der gesättigten Verbindung eine ungesättigte erhalten.

Es bildeten sich aber bei diesem Prozess eine so grosse Menge von Harzen, dass es kaum möglich war, auch nur weniges von dem reinen Körper zu isoliren.

Weit einfacher konnte ich jedoch zu derartigen Verbindungen gelangen durch Wechselwirkung gleicher Moleküle Phenylhydrazin oder p-Tolylhydrazin mit den Anhydriden oben angeführter Säuren.

Hötte[1] beschreibt in seiner Abhandlung ein in Nadeln krystallisirendes, bei 258—259° schmelzendes Maleïnderivat des Phenylhydrazins, welches er aus gleichen Molekülen Phenylhydrazin und Maleïnsäureanhydrid erhalten hat; er bezeichnet es als ein α-Maleïnphenylhydrazin:

$$\begin{matrix} CH-CO \\ \| \\ CH-CO \end{matrix} \!\!>\! N-NH-C_6H_5.$$

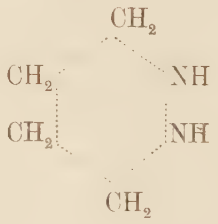
Bezugnehmend auf die Beobachtung, dass sich bei Wechselwirkung gleicher Moleküle Citraconsäureanhydrid und p-Tolylhydrazin das β-Citraconyl-p-Tolylhydrazid bildet, war ich versucht, anzunehmen, dass der von Hötte beschriebene Körper nicht eine α-Verbindung, sondern eine β-Verbindung darstellt. War dieses der Fall, so musste er die allen diesen β-Verbindungen eigentümlichen Eigenschaften, Löslichkeit in verdünntem Alkali, unverändertes Ausfallen aus dieser Lösung mit Säure und Beständigkeit gegen Reduktionsmittel, zeigen.

Die Versuche, welche ich zu dem Zweck anstellte, bestätigten meine Vermutung. Ich erhielt bei der Kondensation gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Maleïnsäureanhydrid nach der von Hötte angegebenen Methode die β-Phenylhydrazidverbindung der Maleïnsäure, welche von der bei der Reaktion entstehenden harzigen Masse durch verdünntes Ammoniak sehr leicht zu trennen war.

[1] Hötte. J. pr. [2.] 35.

Letztere ist daran Schuld, dass Hötte es als ausserordentlich schwierig bezeichnet, den Körper in reinem Zustande zu erhalten, und dass er ohne eingehendere Untersuchung angenommen hat, dass auf Grund der Beobachtungen, die er mit den Anhydriden der gesättigten Säuren gemacht hat, auch bei dieser Kondensation α-Verbindung gebildet werde.[1] Allerdings erhielt ich bei Wechselwirkung gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Citraconsäureanhydrid α-Verbindung und β nebeneinander, und zwar erstere als Hauptprodukt; da aber sämmtliche β-Verbindungen sich dadurch auszeichnen, dass sie in kaltem verdünnten Alkali leicht löslich und mit Säuren unverändert ausfällbar sind, die αVerbindungen jedoch von kaltem Alkali nicht angegriffen werden, so ist der Weg, die beiden nebeneinander entstehenden Verbindungen von einander zu trennen, von selbst gegeben.

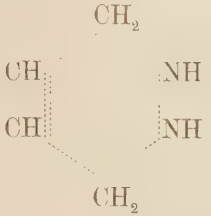
Wie nun die entsprechenden Verbindungen der gesättigten Säuren, wie es A. Michaelis und Hermens[2] gezeigt haben, von einem Hexahydro-o-Pyrazin oder einem o-Piperazin



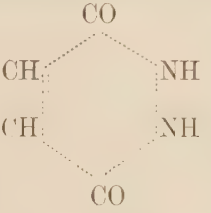
[1] Anmerk. Ob der von P. Duden (Ber. d. D. chem. Ges. XXVI. 121) als Maleïnphenylhydrazin bezeichnete Körper, welchen er erhielt durch mehrstündiges Erhitzen von Maleïnsäure mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung, eine α- oder β-Verbindung darstellt, ist nicht ersichtlich, da derselbe auf Alkalilöslichkeit nicht untersucht worden ist. Die Angabe, dass die erhaltene Verbindung die Bülow'sche Reaktion nicht zeigt, spricht allerdings dafür, dass auch hier β-Verbindung vorgelegen hat.

[2] Hermens, Rostocker Diss. 1893.

abgeleitet worden sind, so sind diese Verbindungen von einem Tetrahydro-o-Pyrazin



ableitbar. Ersetzt man nämlich in einem solchen Tetrahydro-o-Pyrazin je zwei Wasserstoffatome der Methylengruppen durch ein Sauerstoffatom, so wird man zu einer Verbindung kommen, die als Ausgangspunkt dieser ungesättigten Verbindungen zu betrachten und mit dem Namen Tetrahydro-o-Pyrazon zu bezeichnen ist:[1]



Alle diese β-Phenyl- oder p-Tolylhydrazidverbindungen der ungesättigten Säuren sind schön krystallisirende, sehr reaktionsfähige Körper, deren saurer Charakter durch den Imidrest bedingt ist. Sie sind weit beständiger als die entsprechenden Verbindungen der gesättigten Säuren, was durch ihr Verhalten gegen Reduktions- und Verseifungsmittel hervorgeht.

[1] Curtius und v. Rothenburg bezeichnen derartige Verbindungen als Pyridazolone. (Vgl. Ber. d. D. chem. Ges. 1893, 408.)

Experimenteller Teil.

Kondensation von Fumarylchlorid mit salzsaurem Phenylhydrazin.

Das Fumarylchlorid wurde nach einer Vorschrift von Kekulé[1] durch Zersetzen von einem Molekül Fumarsäure mit zwei Molekülen Phosphorpentachlorid gewonnen. Nach mehrmaliger Rektifikation siedete das Chlorid, eine wasserhelle, stechend riechende Flüssigkeit bei 160°.

Es wurden dann 19 gr (1 Molek.) salzsaures Phenylhydrazin, in absolutem Benzol suspendirt, mit 20 gr (1 Molek.) Fumarylchlorid zusammengebracht, und der Kolbeninhalt, um die Reaktion einzuleiten, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Kondensation sollte nun im Sinne folgender Gleichung erfolgen:

$$\begin{array}{l} CH-CO-Cl \\ \| \\ CH-CO-Cl \end{array} + \begin{array}{l} HHN.HCl \\ | \\ HN-C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH-CO \quad NH \\ \| \quad\quad | \\ CH-CO-N-C_6H_5 \end{array} + 3\,HCl.$$

Sobald das Benzol zum Sieden kam, entwickelten sich Ströme von Salzsäure, und dauerte diese Salzsäureentwickelung mehrere Stunden fort. Der Kolbeninhalt wurde schon nach einer Stunde dunkelbraun, und bildete

[1] Ann. d. Chemie. Spl. II. 86.

sich am Boden ein fester Kuchen. Die Reaktion durfte nicht so lange fortgesetzt werden als noch entweichende Salzsäure bemerkbar war, sondern musste, um ein zu starkes Verkohlen des festen Kuchens zu verhüten, nach ungefähr einer bis ein und einer halben Stunde unterbrochen werden. Der ausgeschiedene feste Kuchen wurde nun abfiltrirt, mit Benzol gewaschen und nach dem Abpressen des Benzols zwischen Filtrirpapier, in einer Reibschale zur Entfernung etwa noch vorhandenen salzsauren Phenylhydrazins mit Wasser zerrieben und so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser chlorfrei war. Der Rückstand stellte getrocknet ein bräunliches Pulver dar, welches sich als leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser erwies. Es war nicht möglich, aus irgend einem Lösungsmittel dieses Pulver zu krystallisiren. Es schien immer eine gewisse Menge harziger Produkte, die sich in dem jeweiligen Krystallisationsmittel mit lösten, die Krystallisation zu verhindern. Auch durch andauerndes Behandeln mit Tierkohle vermochte ich dem Körper die harzigen Produkte nicht zu entziehen. Etwas reiner konnte ich denselben erhalten, wenn ich die ganze Masse in Alkohol löste und mit Wasser rasch ausfällte. Da der Körper ferner die Fähigkeit zeigte, sich in verdünnten Alkalien zu lösen und mit Säuren wieder unverändert auszufallen, so glaubte ich, dieses Mittel benutzen zu können, um ihn von der anhaftenden Schmiere zu trennen. In der That gelang es so, den grössten Teil des Harzes zu isoliren, und war das mit Salzsäure ausgefällte Produkt bedeutend reiner als vor dieser Operation; trotzdem misslang die Krystallisation auch hier. Es war keine Frage, dass oben erwähnter Körper, ein β-Fumarylphenylhydrazid, entstanden war; es schloss derselbe jedoch die die Krystallisation verhindernden harzigen Bestandteile so fest ein, dass eine Trennung unmöglich war. Dementsprechend lieferten auch die Elementaranalysen, je nachdem von diesem verun-

reinigenden Gemisch vorhanden war, unter einander oft sehr abweichende Zahlen, während eine Stickstoffbestimmung des mehrmals mit Alkali und Säure behandelten Körpers denselben als das β-Fumarylphenylhydrazid erkennen liess.

0,2653 gr Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,6132 gr Kohlensäure, entsprechend 63,03 % Kohlenstoff und 0,1156 gr Wasser, entsprechend 4,84 % Wasserstoff.

0,2395 gr Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5532 gr Kohlensäure, entsprechend 63,05 % Kohlenstoff und 0,0995 gr Wasser, entsprechend 4,82 % Wasserstoff.

0,1360 gr Substanz lieferten bei 4° und 763 mm Druck 16,4 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 14,87 % Stickstoff.

0,1318 gr Substanz lieferten bei 8° und 774,5 mm Druck 15,8 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 14,75 % Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
% C 63,83	63,03 63,05
% H 4,25	4,84 4,82
% N 14,89.	14,87 14,75.

Die Verbindung zeigte keinen konstanten Schmelzpunkt, es konnte jedoch beobachtet werden, dass dieselbe unter vorherigem Zusammensintern und Zersetzung immer um 255—260° schmolz. Sie reducirt Fehling's Lösung beim Erhitzen, ist leicht löslich in Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Wasser und nicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform. In wässrigen Alkalien löst sich der Körper leicht mit gelber Farbe, und kann er aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren unverändert wieder ausgefällt werden. Letztere Thatsache, überhaupt das ganze physikalische Verhalten entspricht genau dem analog konstituirten, von A. Michaelis und Hermens[1]

[1] Hermens, Rostocker Diss. 1893.

erhaltenen 1 Phenyl-3,6-o-Piperazon, und charakterisiert den Körper als eine β-Verbindung.

Da die Verbindung in krystallinischem, reinem Zustande nicht vorlag, so gelang es auch nicht, Derivate von derselben zu erhalten. Es wurde versucht, durch Kochen des Körpers mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade eine Acetylverbindung darzustellen; es zeigte sich jedoch, dass beim nachherigen Ausfällen mit Wasser der Körper unangegriffen war. Auch nach mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr resultirte immer wieder das Ausgangsmaterial. Salze konnte ich gleichfalls nicht erhalten, selbst nicht das von diesen β-Verbindungen durch Kochen mit feuchtem Silberoxyd so leicht darzustellende Silbersalz. Ebenso verhielt sich der Körper indifferent gegen Benzaldehyd und bei dem Versuche, mit Natriumnitrit eine Nitrosoverbindung darzustellen.

Kondensation von Fumarylchlorid mit salzsaurem p-Tolylhydrazin.

Es wurde genau wie bei der Darstellung der Phenylhydrazinverbindung verfahren.

4,1 gr p-Tolylhydrazinchlorhydrat wurden mit 4 gr Fumarylchlorid und der vierfachen Menge absoluten Benzols 3 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Sobald das Benzol aufkochte, fand auch hier lebhafte Reaktion unter heftiger Salzsäuregasentwickelung statt, während gleichzeitig die Bildung eines festen Kuchens vor sich ging. Nach Verlauf oben erwähnter Zeit war die Reaktion beendigt. Der Kuchen wurde abfiltrirt, mit Benzol etwas nachgewaschen und nach dem Verdunsten des Benzols mit verdünntem kalten Alkohol in einer Reibschale angerieben, um die sich in Alkohol leicht lösende harzige Masse zu entfernen. Nach dem Trocknen wurde der Körper dann mit Wasser behandelt, um etwa vorhandenes salzsaures Salz fortzunehmen. Das

hinterbleibende gelbe Pulver wurde in heissem Alkohol gelöst und von wenig ungelöst gebliebenen Substanzen abfiltriert. Nach dem Erkalten schied sich der Körper als gelblich weisse, amorphe Masse ab. Eine Krystallisation des Produktes gelang nicht. Im Übrigen zeigte der Körper dieselben physikalischen Eigenschaften wie die Phenylhydrazinverbindung. Er löst sich leicht in wässrigen Alkalien, um durch Säuren wieder unverändert auszufallen. In Alkohol und Eisessig ist er leicht, in Wasser nicht löslich. Fehling's Lösung reduziert er beim Erhitzen. Der Schmelzpunkt für die Verbindung war nicht zu ermitteln, da die miteingeschlossenen harzigen Produkte denselben teils herabdrückten, teils erhöhten, so dass der Körper immer innerhalb 10 bis 20 Grade schmolz.

Da auf diesem Wege nur unkrystallisierte Substanzen erhalten wurden, so wurde von einer weiteren Untersuchung der Verbindung Abstand genommen.

Wie unten weiter gezeigt werden wird, sind beide bis jetzt besprochene Verbindungen, sowie eine Anzahl analog konstituirter β-Verbindungen schön krystallinisch und in guter Ausbeute aus den Anhydriden zu erhalten.

Es sollte nun versucht werden, durch Kondensation des Fumarylchlorides mit Monoacetylphenylhydrazin zu der Acetylverbindung oben besprochener Phenylhydrazinverbindung zu gelangen, um durch nachherige Verseifung der entstandenen Acetylverbindung eine krystallinische β-Hydrazidverbindung zu erhalten. Zu dem Zweck wurde zunächst die Einwirkung von Succinylchlorid auf Acetylphenylhydrazin ausgeführt, um dadurch vielleicht zu dem von A. Michaelis und Hermens[1] erhaltenen 1-Phenyl-2-Acetyl-3,6-ortho-Piperazon zu gelangen.

Die Einwirkung dieser beiden Agentien lieferte jedoch eine gleich näher zu besprechende Verbindung ganz anderer Art.

[1] Hermens, Rostocker Diss. 1893.

Acetyl-α-Succinylphenylhydrazin.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - N - NH - CO.CH_3 \\ \qquad\quad\;\; | \\ C_2H_4 \quad (CO)_2 \\ \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5 - N - NH - CO.CH_3. \end{array}$$

Das Acetylphenylhydrazin wurde nach der Vorschrift von E. Fischer[1] durch Vermischen von einem Molekül Essigsäureanhydrid mit zwei Molekülen Phenylhydrazin erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigte es den angegebenen Schmelzpunkt 128,5°.

Es wurde dann ein Molekül Acetylphenylhydrazin in viel wasserfreiem Benzol suspendiert, mit der auf ein Molekül berechneten Menge Succinylchlorid, gleichfalls in absolutem Benzol, zusammengebracht. Die Bildung der erwarteten Acetylverbindung konnte nun nach folgender Gleichung erfolgen:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO - Cl \\ | \\ CH_2 - CO - Cl \end{array} + C_6H_5 - NH - NH - C_2H_3O =$$

$$2\,HCl + \begin{array}{l} CH_2 - CO - N - C_6H_5 \\ | \qquad\qquad\quad\;\; | \\ CH_2 - CO - N - C_2H_3O. \end{array}$$

Beim Zusammenbringen beider Agentien trübte sich das Reaktionsgemisch unter geringer Erwärmung und schied weisse Flocken ab. Das Ganze wurde dann ein und eine halbe bis zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Bei der Kondensation entwickelte sich reichlich Salzsäure. Nach Beendigung der Reaktion hatte sich am Boden des Kolbens ein grauer, unten etwas gebräunter Kuchen gebildet. Derselbe wurde abfiltriert und durch Abpressen mit Filtrierpapier von noch anhaftendem Benzol befreit. Der Körper stellte eine etwas ölige und an der Luft zerfliessbare Masse dar, welche im Exsikkator getrocknet wurde. Es zeigte sich

[1] Ann. d. Chemie 190, Pag 129.

aber, dass durch Behandlung mit heissem Wasser, in welchem das Kondensationsprodukt unlöslich war, eine Trennung von dem öligen Harze erzielt werden konnte. Nach dem Abfiltrieren blieb der Körper auf dem Filter als weisse, krustige Masse zurück, die nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in schönen weissen Blättchen krystallisierte, deren Schmelzpunkt bei 220° lag.

Da nun Hermens für die von ihm erhaltene Acetylverbindung den Schmelzpunkt 179° gefunden hat, so konnten die Körper unmöglich identisch sein. Die Elementaranalyse, sowie mehrere Stickstoffbestimmungen wiesen denn auch ganz andere Zahlen auf. Dieselben schienen eher auf das von Hermens erhaltene β-Succinylphenylhydrazid hinzudeuten.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{10}H_{10}N_2O_2$				
% C	63,16	62,74		
% H	5,26	5,58		
% N	14,73.	14,73	14,8	14,6.

Es hätte dann die Reaktion unter Abspaltung des Acetylrestes im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-Cl \\ | \\ CH_2-CO-Cl \end{array} + C_6H_5-NH-NH-C_2H_3O =$$

$$CH_3-CO.Cl + HCl + \begin{array}{l} CH_2-CO-N-C_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-CO-NH \end{array}$$

verlaufen müssen.

Ich versuchte deshalb, um festzustellen, ob der Acetylrest abgespalten werde, die bei der Reaktion entweichenden Gase in einer mit Wasser gefüllten Vorlage aufzufangen. Es musste so alles entweichende Gas absorbiert werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Vorlagenflüssigkeit mit Kalilauge neutralisiert und zur Trockne verdampft.

Der zurückbleibende Krystallbrei wurde, um eventuell entstandenes essigsaures Kali von dem Chlorkalium zu trennen, mit siedendem Alkohol ausgezogen. In dem Filtrat krystallisierte nach dem Verdunsten essigsaures Kali, welches, in Wasser gelöst, nach Neutralisieren mit Natronlauge auf Zusatz von Eisenchlorid durch die charakteristische eintretende rote Färbung als solches erkannt wurde. Erhitzte ich ferner eine alkoholische Lösung der erhaltenen Krystalle mit konzentrierter Schwefelsäure, so konnte ein Geruch von Essigäther deutlich wahrgenommen werden. Dieses schien mir ein weiterer Beleg für die Abspaltung des Acetylrestes zu sein.

Da aber das 1-Phenyl-3,6-ortho-Piperazon bei 199 ° schmilzt, während der Schmelzpunkt dieser Verbindung konstant bei 220 ° war, so musste auch diese Annahme von der Hand gewiesen werden. Ebenso war das physikalische Verhalten der beiden Verbindungen ein verschiedenes. Während Hermens angiebt, dass die von ihm erhaltene Verbindung schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser ist, fand bei diesem Körper gerade ein entgegengesetztes Verhalten statt; derselbe war in Wasser unlöslich, während er sich in heissem Alkohol leicht löste.

Es lag nun die Vermutung nahe, dass sich zwei Moleküle Acetylphenylhydrazin mit einem Molekül des Chlorides umsetzten, um so unter Abspaltung der beiden Acetylreste das von Freund und Goldsmith[1] und später von E. Fischer und Fr. Passmore[2] untersuchte Succinylphenyldihydrazid $C_2H_4(CO-NH-NH-C_6H_5)_2$ zu bilden. Zu dieser Annahme wurde ich durch die nahe bei einander liegenden Schmelzpunkte verleitet. Denn während Freund und Goldsmith den Schmelzpunkt des Dihydrazids zu 208—209 ° angeben, hat E. Fischer

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. XXI. 2462.

[2] Ber. d. D. Chem. Ges. XXII. 2734.

später denselben um 9 Grade höher, nämlich bei 217 bis 218° gefunden. Dieses würde ungefähr dem Schmelzpunkt des hier vorliegenden Körpers entsprechen. Danach müsste die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-Cl \\ | \\ CH_2-CO-Cl \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5-NH-NH-C_2H_3O \\ C_6H_5-NH-NH-C_2H_3O \end{array} =$$

$$2\,CH_3-CO.Cl + \begin{array}{l} CH_2-CO-NH-NH-C_6H_5 \\ | \\ CH_2-CO-NH-NH-C_6H_5. \end{array}$$

Dieser Annahme jedoch würden wiederum die Zahlen oben angeführter Analysen widersprechen. Auch würde bei einem solchen Verlauf der Reaktion keine entweichende Salzsäure zu beobachten sein. Endlich ist das Verhalten beider Verbindungen ein durchaus verschiedenes. Denn während der hier vorliegende Körper sich in kalter Natronlauge unzersetzt löste, ist das Dihydrazid selbst bei längerem Kochen mit Natronlauge absolut unlöslich.

Es blieb so nur noch eine Bildungsmöglichkeit übrig, nach welcher, unter Salzsäureabspaltung und Intaktbleiben der beiden Acetylreste, aus einem Molekül Succinylchlorid und zwei Molekülen Acetylphenylhydrazin eine offene Verbindung entsteht. Der Bildungsvorgang wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-Cl \\ | \\ CH_2-CO-Cl \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5-NH-NH-C_2H_3O \\ C_6H_5-NH-NH-C_2H_3O \end{array} =$$

$$2\,HCl + C_2H_4 \begin{array}{l} C_6H_5-N-NH-CO-CH_3 \\ | \\ (CO)_2 \\ | \\ C_6H_5-N-NH-CO-CH_3. \end{array}$$

Eine Molekulargewichtsbestimmung der Substanz, welche mit dem Beckmann'schen Apparat unter Anwendung von Phenol als Lösungsmittel vorgenommen wurde, bestätigte diese Annahme.

0,4951 gr Substanz gaben bei Anwendung von 17,2954 gr Phenol und einer Depression desselben von 3,740 im Durchschnitt, nach Einführung in das Lösungsmittel eine Depression von 3,118 im Mittel, also eine Differenz von 0,622.

Demnach ist:

$$A = \frac{0{,}622 \,.\, 17{,}2954}{100 \,.\, 0{,}4951} = 0{,}2173,$$

folglich das Molekulargewicht des Körpers:

$$M = \frac{76}{0{,}2173} = 349.$$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20} H_{22} N_4 O_4$	
$M = 382.$	$M = 350.$

Die Analysen lieferten gleichfalls auf eine derartige Verbindung stimmende Zahlen.

0,1738 gr Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3998 gr Kohlensäure und 0,0873 gr Wasser, entsprechend 62,74 % Kohlenstoff und 5,58 % Wasserstoff.

0,1899 gr Substanz lieferten bei 12 ° und 758 mm Druck 23,4 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 14,60 % Stickstoff.

0,2095 gr Substanz lieferten bei 13 ° und 740 mm Druck 27,0 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 14,82 % Stickstoff.

0,1188 gr Substanz lieferten bei 14 ° und 754 mm Druck 15,0 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 14,73 % Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:		
% C 62,82		62,74	
% H 5,76		5,58	
% N 14,66.	14,82	14,60	14,73.

Diese rationell Acetyl-α-Succinylphenylhydrazin zu benennende Verbindung krystallisiert aus verdünntem Weingeist in schön ausgebildeten Blättchen, deren

Schmelzpunkt bei 220 ° liegt. Sie ist leicht löslich in Eisessig und viel siedendem Alkohol, schwer löslich in Chloroform und unlöslich in Wasser. Sie reduziert Fehling's Lösung beim Erhitzen und zeigt die Bülow'sche Reaktion, indem die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure durch einige Stückchen Kaliumbichromat rot gefärbt wird. Der Körper löst sich unzersetzt in kalter Natronlauge und ist durch Essigsäure ausfällbar, während er bei einem Überschuss von Essigsäure wiederum in Lösung geht. Aus dieser Lösung kann er durch Zusatz von Ammoniak in krystallinischem Zustande abgeschieden werden.

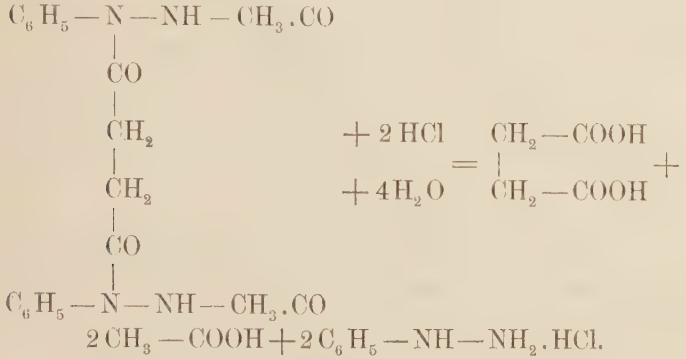
Freund und Wischewiansky[1] haben diesen Körper zu gleicher Zeit auf dieselbe Weise erhalten, und bezeichnen ihn als das Succinyl-di-acetylphenylhydrazin. Der Schmelzpunkt wird von ihnen zu 219 ° angegeben. Im Übrigen stimmen ihre Mitteilungen mit den hier erörterten überein.

Verhalten des Acetyl-α-Succinylphenylhydrazins beim Kochen mit Salzsäure.

1 gr Acetyl-α-Succinylphenylhydrazin wurde mit verdünnter Salzsäure bis zur Lösung am Rückflusskühler gekocht. Der Körper löste sich in der Salzsäure mit gelber Farbe. Die Lösung wurde dann eingedampft, mit Alkohol aufgenommen und wieder bis zur Trockne verdampft. Es blieben gelblich weisse, glänzende Blättchen zurück, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren gegen 230 ° war. Dieselben reduzierten Fehling's Lösung schon in der Kälte. Es war demnach anzunehmen, dass der entstandene Körper salzsaures Phenylhydrazin sei.

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. XXVI. 2496.

Der Körper zerfällt also beim Kochen mit Salzsäure nach folgender Gleichung:



$$\begin{array}{l} C_6H_5-N-NH-CH_3.CO \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CO \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CO \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5-N-NH-CH_3.CO \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ +2\,HCl \\ \\ +4\,H_2O \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} = \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array} +$$

$$2\,CH_3-COOH + 2\,C_6H_5-NH-NH_2.HCl.$$

Hieraus erklärt sich auch der Nachweis des Acetylrestes in der Vorlagenflüssigkeit. Da nämlich bei dem Kondensationsprozess, wie oben erwähnt, Salzsäure entweicht, so wird vermutlich ein Teil der entstandenen Verbindung gleich wieder zerstört im Sinne obiger Gleichung. Das salzsaure Phenylhydrazin mit Spuren von Bernsteinsäure würde dann die vorhin erwähnte ölige Harzmasse darstellen, von welcher der Körper durch Behandeln mit heissem Wasser leicht zu trennen war. In der That lieferte der wässrige Auszug beim Eindunsten eine dicke, krystallinische, sich leicht in kaltem Wasser lösende Masse, welche Fehling's Lösung in der Kälte stark reduzierte; also ein Zeichen von freiem Phenylhydrazin.

Verhalten des Acetyl-α-Succinylphenylhydrazins beim Kochen mit Schwefelsäure.

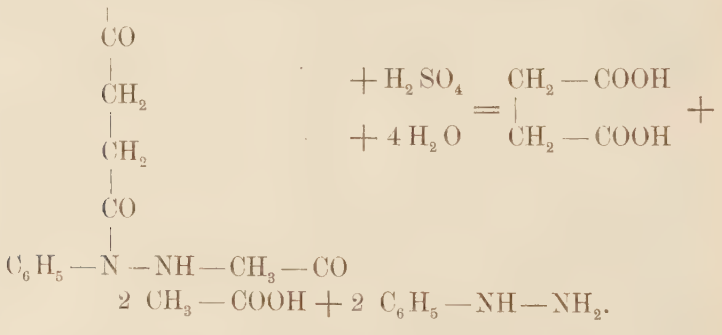
4 gr Acetyl-α-Succinylphenylhydrazin wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit 30 $^0/_0$iger Schwefelsäure erhitzt und zugleich der Destillation unterworfen.

Bei einer Abspaltung des Acetylrestes musste die mit Wasserdämpfen flüchtige Essigsäure in dem Destillat nachgewiesen werden können. Nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden

war der Körper gänzlich verseift, und hatte sich die Flüssigkeit gelb gefärbt. In 60 ccm Destillat konnte nun beim Titrieren mit $^1/_4$ Normalnatronlauge und Phenolphtaleïn als Indicator 0,5 gr Essigsäure nachgewiesen werden.

Der zurückbleibende Kolbeninhalt wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers, blieb ein rothbraunes Öl zurück, welches, da es Fehling's Lösung schon in der Kälte reduzierte, als freies Phenylhydrazin erkannt wurde.

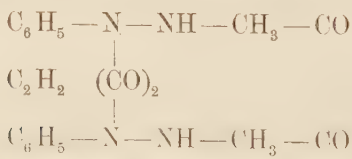
Es zerfällt also das Acetyl-α-Succinylphenylhydrazin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Essigsäure, Bernsteinsäure und Phenylhydrazin, welcher Vorgang durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



$$\begin{array}{l} C_6H_5-N-NH-CH_3-CO \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; CO \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; CH_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; CH_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; CO \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5-N-NH-CH_3-CO \end{array} \begin{array}{l} + H_2SO_4 \\ + 4\,H_2O \end{array} = \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array} +$$

$$2\;CH_3-COOH + 2\;C_6H_5-NH-NH_2.$$

Acetyl-α-Fumarylphenylhydrazin.



$$\begin{array}{l} C_6H_5-N-NH-CH_3-CO \\ \quad\quad\;\; | \\ C_2H_2 \quad (CO)_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5-N-NH-CH_3-CO. \end{array}$$

Auf dieselbe Weise, wie bei dem Succinylchlorid gezeigt, konnte auch mit dem Fumarsäurechlorid die entsprechende ungesättigte Verbindung erhalten werden.

7 gr Fumarylchlorid wurden allmählich zu 6,86 gr in viel absolutem Benzol suspendiertem Acetylphenylhydrazin hinzugefügt, und das Gemisch am Rückflusskühler erhitzt.

Die Reaktion verlief hier noch viel energischer wie bei der Kondensation mit Bernsteinsäurechlorid, denn nach $^1/_2$ Stunde bereits hatte sich ein unten stark gebräunter Kuchen gebildet, welcher nun abfiltriert und durch Abpressen von dem Benzol befreit werden konnte. Derselbe wurde dann, um ihn von der bei der Reaktion entstandenen Harzmasse zu trennen, mit heissem Wasser behandelt.

Auf dem Filter blieb der Körper als schwach gelbgefärbte, krystallinische Masse zurück.

Dieselbe, aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, lieferte eine weisse, in feinen Nädelchen krystallisierende Verbindung, deren Analyse auf ein Acetyl-α-Fumarylphenylhydrazin stimmende Zahlen ergab.

0,1567 gr Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3615 gr Kohlensäure, entsprechend 62,92 % Kohlenstoff und 0,0749 gr Wasser, entsprechend 5,31 % Wasserstoff.

0,1778 gr Substanz lieferten bei 12° und 763 mm Druck 22 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 14,74 % Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
% C 63,16	62,92
% H 5,26	5,31
% N 14,74.	14,74.

Das Acetyl-α-Fumarylphenylhydrazin schmilzt unter vorheriger Zersetzung bei 258°. Analog der entsprechenden Succinylverbindung ist es leicht unzersetzt löslich in verdünnter kalter Natronlauge mit schwach gelblicher Farbe. Ebenso ist es aus dieser Lösung mit Essigsäure ausfällbar, im Überschuss löslich und durch Ammoniak wieder fällbar, Fehling's Lösung reduziert die Verbindung in der Hitze. Sie ist sehr schwer löslich in viel siedendem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig.

Es wurde nun versucht auch die entsprechenden

para-Tolylhydrazinverbindungen zu erhalten. Zu dem Zweck musste ich zunächst das noch nicht bekannte Monoacetyl-p-Tolylhydrazin darstellen.

Monoacetyl-p-Tolylhydrazin.

$$CH_3—C_6H_4—NH—NH—C_2H_3O.$$

Diese Verbindung entsteht analog dem von E. Fischer[1] erhaltenen Monoacetylphenylhydrazin.

21 gr Essigsäure Anhydrid wurden allmählich unter Kühlung in 50 gr para-Tolylhydrazin eingetragen. Die Masse erstarrte bald zu einem harzigen Krystallbrei, welcher durch Behandlung mit heissem Wasser leicht von der anhaftenden Menge harziger Produkte getrennt werden konnte. Im Filtrat schied sich eine in Blättern krystallisierende Verbindung ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol und Waschen mit Äther feine sechsseitige, seidenartig glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 130,5° darstellte.

0,3598 gr Substanz ergaben bei 749 mm Druck und 20° 55,0 cbm Stickstoff, entsprechend 17,23 % Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
% N 17,07.	17,23.

Das Acetyl-p-Tolylhydrazin ist fast unlöslich in kaltem Wasser und Äther, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol. Eine wässrige Lösung reduziert Fehling's Reagens schon in der Kälte.

Acetyl-α-Succinyl-p-Tolylhydrazin.

$$\begin{array}{c} CH_3—C_6H_4—N—NH—CO—CH_3 \\ | \\ C_2H_4(CO)_2 \\ | \\ CH_3—C_6H_4—N—NH—CO—CH_3. \end{array}$$

[1] Ann. d. Chemie 190, Pag. 129.

Die Bildung dieses Körpers verläuft genau so wie bei der Darstellung der Acetylphenylhydrazinverbindung:

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-Cl \\ | \\ CH_2-CO-Cl \end{array} + \begin{array}{l} C_7H_7-NH-NH-C_2H_3O \\ \\ C_7H_7-NH-NH-C_2H_3O \end{array} =$$

$$C_7H_7-N-NH-C_2H_3O$$
$$|$$
$$2HCl + C_2H_4(CO)$$
$$|$$
$$C_7H_7-N-NH-C_2H_3O$$

Zu 10,58 gr Acetyl-p-Tolylhydrazin, in einer genügenden Menge absoluten Benzols suspendirt, wurden 5 gr Succinylchlorid in Benzollösung langsam hinzugefügt.

Die Reaktion war hier eine äusserst lebhafte. Die Flüssigkeit kochte heftig auf und schied sofort einen öligen Kuchen ab. Das Reaktionsgemisch wurde dann noch eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt, wobei sich die ölige Masse unter Salzsäureentwicklung in einen weisslichen Krystallkuchen verwandelte. Nach dem Abfiltriren von dem Benzol wurde dann das Ganze mit heissem Wasser behandelt und so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagierte. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, repräsentierte sich dann die Verbindung als weisse, sich leicht zu Wärzchen vereinigende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 246° liegt.

0,2202 gr Substanz ergaben bei 23° und 766 mm Druck 26,8 cbm Stickstoff, entsprechend 13,83 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
% N	13,66.	13,83.

Die Löslichkeitsverhältnisse, sowie das übrige physikalische Verhalten des Körpers ist dasselbe, wie bei der oben besprochenen Phenylhydrazinverbindung.

Acetyl-*α*-Fumaryl-p-Tolyylhdrazin.

$$CH_3-C_6H_4-N-NH-CO-CH_3$$
$$|$$
$$C_2H_2(CO)_2$$
$$|$$
$$CH_3-C_6H_4-N-NH-CO-CH_3.$$

Auch bei der Darstellung dieser ungesättigten Verbindung ging die Reaktion glatt vor sich.

10,72 gr Acetyl-p-Tolylhydrazin mit 5 gr Fumarylchlorid, beide in Benzollösung zusammengebracht, liessen unter Salzsäureabspaltung nach einstündigem Erhitzen einen festen, gelben Kuchen entstehen. Die Ausbeute war eine reichliche. Nach Behandeln der Masse mit heissem Wasser wurde der Körper aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert. Er stellte so eine in gelben Nädelchen krystallisierende Verbindung dar.

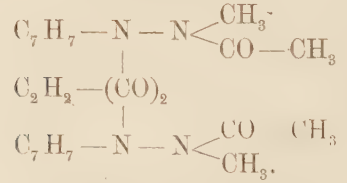
0,2435 gr Substanz lieferten bei 21° und 763 mm Druck 29,4 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 13,80 % N.

Berechnet:	Gefunden:
% N 13,72.	13,80.

Die Verbindung fängt an sich bei 248° zu zersetzen, um bei 265° zu schmelzen.

Ersatz der beiden Imidwasserstoffatome im Acetyl-α-Fumaryl-p-Tolylhydrazin durch —CH_3 und —C_6H_5—CH_2.

A. Acetyl-α-Fumaryl-di-Methyl-p-Tolylhydrazin.



Da das Acetyl-α-Fumaryl-p-Tolylhydrazin, gerade so wie die anderen oben besprochenen Verbindungen, die Fähigkeit zeigt, sich in Natronlauge unzersetzt zu lösen, so wurde diese Löslichkeit benutzt, um zu der oben angeführten Verbindung zu gelangen.

1 gr Acetyl-α-Fumaryl-p-Tolylhydrazin wurde in der berechneten Menge Natriumalkoholat gelöst, mit

etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl versetzt und fest verschlossen 2 Tage sich selbst überlassen.

Die Flüssigkeit hatte sich nach dieser Zeit durch ausgeschiedenes Jodnatrium getrübt.

Das Ganze wurde dann etwa noch $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler erhitzt, um alles Jodnatrium abzuscheiden, und von letzterem abfiltriert. Nach dem Verdunsten wurde eine dickliche Masse erhalten, welche, mit Wasser angerieben und erwärmt, nach dem Erkalten ein Öl darstellte. Dasselbe löste sich leicht in Äther, konnte jedoch nicht krystallinisch oder in festem Zustande erhalten werden.

Trotz aller Versuche blieb dasselbe stets leichtflüssig zurück.

Der Körper löste sich nicht mehr in Natronlauge, auch nicht beim Erhitzen, und war gegen Fehling's Lösung durchaus beständig. Durch konzentrierte Salzsäure wird er gespalten, denn nach längerem Erhitzen trat nach Übersättigen mit Natronlauge auf Zusatz von Fehling's Lösung sofort Reduktion ein.

Es musste sich demnach wohl der erwartete Körper gebildet haben, es gelang jedoch nicht, denselben zu krystallisieren.

B. Acetyl-α-Fumaryl-di-Benzyl-p-Tolylhydrazin.

$$C_7H_7-N-N<\begin{matrix}CH_2-C_6H_5\\CO-CH_3\end{matrix}$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad C_2H_2(CO)_2$$
$$\quad\quad|$$
$$C_7H_7-N-N<\begin{matrix}CO-CH_3\\CH_2-C_6H_5.\end{matrix}$$

Auch hier konnte ich nur ein Öl erhalten, das sich allen Krystallisationsversuchen hartnäckig entzog.

1 gr Acetyl-α-Fumaryl-p-Tolylhydrazin, in der berechneten Menge Natriumalkoholat gelöst, wurde mit

einem kleinen Überschuss von Benzylchlorid versetzt, und der Kolben nach 24stündigem Stehen eben zum Kochen der Lösung erhitzt. Von dem ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltriert, blieb bei dem Verdunsten ein zähflüssiges, rötliches Öl zurück, welches nicht fest wurde.

Auch dieser Körper reduzierte Fehling's Lösung nicht mehr, und war in kalter wie in heisser Natronlauge unlöslich. Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure konnte er, ähnlich wie das Methylderivat, gespalten werden.

Benzyliden-α-Succinylphenylhydrazin.

$$C_6H_5-N-N=CH-C_6H_5$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad C_2H_4(CO)_2$$
$$\quad\quad|$$
$$C_6H_5-N-N=CH-C_6H_5$$

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob die hier behandelten Chloride zweibasischer Säuren auch mit anders substituirten Hydrazinen, wie den bis jetzt betrachteten, analog konstituirte Verbindungen eingingen. Zu dem Zweck wurde ein Versuch mit Benzylidenphenylhydrazin gemacht.

Dasselbe wurde nach den Angaben von E. Fischer[1] durch Zusammenbringen gleicher Moleküle Benzaldehyd und Phenylhydrazin, unter Zusatz von 2 Volumen Alkohol zur Mässigung der Reaktion, erhalten. Die Ausbeute war eine sehr gute und zeigte der Körper, welcher in schönen prismatischen Krystallen heraus kommt, den erwarteten Schmelzpunkt 152,5°.

Bei der Kondensation sollte nun die Reaktion auch hier unter Abspaltung von Salzsäure in gleichem Sinne wie bei den erhaltenen Acetylverbindungen verlaufen:

[1] Ann. d. Chemie 190 Pag. 134.

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-Cl \\ | \\ CH_2-CO-Cl \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5-N_2H-CH-C_6H_5 \\ C_6H_5-N_2H-CH-C_6H_5 \end{array} =$$

$$2\,HCl + C_2H_4 \begin{array}{l} C_6H_5-N-N=CH-C_6H_5 \\ | \\ (CO)_2 \\ | \\ C_6H_5-N-N=CH-C_6H_5. \end{array}$$

Ein Molekül Succinylchlorid in Benzollösung wurde langsam zu zwei Molekülen gleichfalls in Benzol suspendiertem Benzylidenphenylhydrazin hinzugefügt.

Unter Entweichen von Strömen von Salzsäure trat lebhafte Reaktion ein. Die ganze Masse färbte sich gleichzeitig grün. Das Gemisch wurde nun noch eine Zeit lang am Rückflusskühler erhitzt, wobei sich am Boden ein fester Kuchen abschied, während die Grünfärbung immer intensiver wurde.

Diese Nebenreaktion erschwerte die Reinigung des Produktes erheblich. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Benzol zunächst abdestilliert. Die erstarrte Kolbenmasse wurde dann, um dem Körper die grüne Farbe zu nehmen, mehrere Male mit Aether aufgekocht und durch Filtrieren von letzterem befreit. Durch Behandlung des immer noch grünlichen Reaktionsgemisches mit verdünntem, lauwarmem Alkohol gelang es schliesslich, dasselbe farblos zu erhalten. Es stellte getrocknet ein grauweisses, sich am Licht leicht rosa färbendes, amorphes Pulver dar. Leider war es nicht möglich, dasselbe aus irgend einem Lösungsmittel zu krystallisieren; es wurde immer wieder ein amorpher Körper erhalten. Dem entsprechend lieferte eine Stickstoffbestimmung nur ein annähernd stimmendes Resultat.

0,1952 gr Substanz gaben bei 14° und 766 mm Druck 18,0 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 10,94 % N.

Berechnet für $C_{30}H_{26}N_4O_2$:	Gefunden:
% N 11,81.	10,94.

Die Reaktion scheint also nicht bei allen substituirten Phenylhydrazinen so glatt zu verlaufen, wie bei dem Acetylphenylhydrazin.

Die erhaltene Verbindung war leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol; der Schmelzpunkt liegt bei 196—197°.

Um nun in Verfolg der ersten Versuchsreihe wieder zu sechsgliedrigen, geschlossenen Verbindungen zu gelangen, versuchte ich eine dem von Hermens dargestellten Piperazon entsprechende, zweifach gebromte Verbindung

$$\begin{array}{l} CH.Br-CO-N-C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH.Br-CO-NH \end{array}$$

zu erhalten. Ich glaubte dieses erreichen zu können durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Bibromsuccinylchlorid.

Letzteres kann nach zwei Methoden dargestellt werden; einmal nach der Angabe von Kekulé[1], durch Vereinigung von Fumarylchlorid mit zwei Atomen Brom im zugeschmolzenen Rohr bei 140—150°, und zweitens nach der von Perkin und Duppa[2] gemachten Mitteilung, durch Erhitzen gleicher Volumina Brom und Succinylchlorid während 3 bis 4 Stunden in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf eine Temperatur von 120—130°. Ich benutzte zur Darstellung letztere Vorschrift. Das Produkt ist eine ölige, gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche bei 218—220° siedet. Da das Chlorid jedoch selbst im luftverdünnten Raum stets teilweise Zersetzung erleidet, so empfiehlt es sich, bei der Anwendung desselben von einer weiteren Reinigung Abstand zu nehmen.

Zur Darstellung des erwarteten Bibrompiperazons wurden nun 24 gr Chlorid mit 11,08 gr salzsaurem Phenylhydrazin, in Benzol suspendiert, zusammengebracht, und

[1] Kekulé, Ann. d. Chemie Spl. II. 86.

[2] Perkin u. Duppa, Ann. d. Chemie 117. 130.

der Kolbeninhalt am Rückflusskühler erhitzt. Die Kondensation sollte nach folgender Gleichung erfolgen:

$$\begin{array}{l} CH.Br-CO-Cl \\ | \\ CH.Br-CO-Cl \end{array} + \begin{array}{l} HHN-HCl \\ | \\ HN-C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH.Br-CO-NH \\ | \qquad\quad | \\ CH.Br-CO-N-C_6H_5 \end{array} + 3\,HCl.$$

Sobald durch Aufkochen des Benzols der Prozess eingeleitet war, konnte ich die Flamme eine Zeit lang entfernen. Es entwichen Ströme von Salzsäure, und trat schon nach wenigen Minuten eine Grünfärbung des Gemisches ein, welche bald einer Braunfärbung Platz machte. Allmählich schied sich am Boden des Gefässes eine feste Masse ab, welche nach $1^1/_2$ Stunden braunschwarz war. Obgleich noch immer Salzsäure entwich, durfte die Reaktion nicht weiter fortgeführt werden, da das Aussehen des Kuchens immer dunkler wurde. Das Reaktionsgemisch wurde dann von dem Benzol befreit, getrocknet und mit Wasser behandelt, um eventuell überschüssiges Phenylhydrazinchlorhydrat zu entfernen.

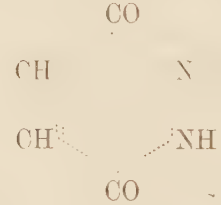
Nachdem ausgewaschen war, bis das ablaufende Wasser nicht mehr auf Chlor reagierte, stellte der Körper getrocknet ein graubraunes Pulver dar, welches sich in Alkohol äusserst leicht löste. Der Versuch dasselbe aus letzterem zu krystallisieren misslang. Trotz anhaltender Behandlung mit Tierkohle wurde immer nur ein schmutziges gelbes Pulver erhalten. Auch durch Anwendung eines anderen Verdünnungsmittels konnte ich kein besseres Resultat erzielen.

So wurde gelegentlich eines zweiten Versuches an Stelle des Benzols unter 50° siedender, wasserfreier Petroläther verwendet. Beim Erwärmen dieses Gemisches fand selbst nach mehreren Stunden keine Reaktion statt, und trat dieselbe erst in dem Maasse ein, wie der Siedepunkt durch Zusatz von Benzol erhöht wurde. Wurde

aber die Reaktion noch früher, zum Beispiel nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden unterbrochen, so zeigte sich bei der Verarbeitung des Produktes, dass die beiden Agentien noch nicht auf einander eingewirkt hatten, und dass noch alles unangegriffenes salzsaures Phenylhydrazin war. Es war also auf diese Weise nicht möglich, auch nur wenig reines Produkt zu erhalten.

Da aber derartige Kondensationen mit salzsaurem Tolylhydrazin erfahrungsgemäss viel glatter von Statten gehen, wie mit salzsaurem Phenylhydrazin, so wurde nach dieser Richtung hin noch ein Versuch, und zwar mit Erfolg, ausgeführt. Ich erhielt allerdings nicht die erwartete, zweifach gebromte gesättigte Verbindung, sondern unter gleichzeitiger Salzsäure- und Bromwasserstoffabspaltung eine ungesättigte Verbindung, die in ihrer Zusammensetzung dem aus Fumarylchlorid und p-Tolylhydrazinchlorhydrat erwarteten Körper entsprach.

Para-Tolyltetrahydro-ortho-Pyrazon.



Die Kondensation wurde in derselben Weise wie eben besprochen ausgeführt.

Gleiche Moleküle Bibromsuccinylchlorid und salzsaures p-Tolylhydrazin wurden 1 bis 2 Stunden in absolutem Benzol am Rückflusskühler erhitzt. Eine intermediäre Grünfärbung, wie bei dem salzsauren Phenylhydrazin, wurde hier nicht beobachtet. Nach Beendigung des Prozesses hatte sich unter starker Salzsäureentwickelung ein brauner Kuchen gebildet, welcher, vom Benzol befreit, getrocknet und in einer Reibschale mit Wasser angerieben wurde. Nach dem Filtrieren und

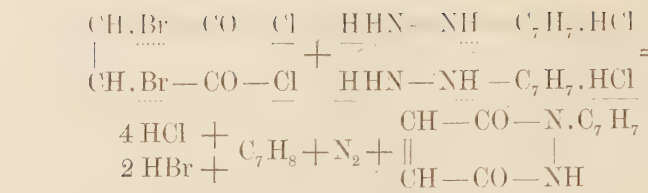
Auswaschen bis zur Chlorfreiheit des ablaufenden Wassers wurde der Körper in Alkohol gelöst und einige Stunden mit Tierkohle gekocht. Nach dem Filtrieren schied sich aus der alkoholischen Lösung allmählich ein in gelben Blättchen krystallisierender Körper ab, der sich gern zu Krusten vereinigt. Nach vier- bis fünfmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol war der Körper rein; sein Schmelzpunkt war konstant bei 231—232°. Aus den Mutterlaugen konnte wenig oder garnichts mehr gewonnen werden, wegen Bildung einer grossen Menge harziger Produkte, die sich in Alkohol leicht lösten und so mit in die alkoholische Lösung gingen. Diesem Umstande sind wohl die sehr schlechten Ausbeuten an p-Tolyltetrahydro-o-Pyrazon zuzuschreiben.

Bei einer nun zunächst vorgenommenen Brombestimmung zeigte es sich, dass der Körper merkwürdigerweise Brom garnicht enthielt; es musste also bei der Reaktion neben Salzsäure auch das Brom als Bromwasserstoffsäure mit abgespalten worden sein.

War dieses der Fall, so musste in dem Wasser des zur Kondensation der Säuredämpfe aufgestellten Gefässes Brom nachgewiesen werden können. In der That wurde in dem Wasser mit Schwefelkohlenstoff und Chlorwasser die Gegenwart von Brom festgestellt. Es musste also statt einer gesättigten Verbindung eine ungesättigte entstanden sein.

Ich glaubte dieses aber nicht anders erklären zu können, als dass 2 Moleküle salzsaures Salz einwirkten, von denen das eine dann, wie unter ähnlichen Verhältnissen von A. Michaelis und Burmeister[1] gelegentlich der Darstellung des 1-Phenyl-3,5-Pyrazolidon schon beobachtet war, in Stickstoff und Toluol gespalten werde.

[1] Burmeister, Rostocker Diss. 1893.



Ich verfuhr deshalb im Sinne obiger Gleichung und wandte 2 Moleküle p-Tolylhydrazinchlorhydrat an. Es musste dann das bei der Reaktion entweichende indifferente Gas, nach der angeführten Gleichung Stickgas, noch nachgewiesen werden. Zu dem Zweck füllte ich vor Beginn der Operation den ganzen Apparat mit Kohlensäuregas an und versuchte nun in einem mit Kalilauge gefüllten Endiometer das entweichende Gas aufzufangen. Die Reaktion wurde alsdann eingeleitet, und zeigte sich, dass, wie bei dem ersten Versuche, Salzsäure sowie Bromwasserstoffsäure und mitgerissener Benzoldampf entwich, irgendwie auftretender Stickstoff jedoch nicht nachzuweisen war.

Nachdem dann nach einigen Stunden der Versuch beendet war, filtrierte ich das Benzol von dem Reaktionsprodukt ab und unterwarf dasselbe in einem Kolben mit Linnemann'schem Aufsatz der Destillation.

Nach obiger Gleichung auftretendes Toluol hätte sich hier nachweisen lassen müssen.

Nachdem alles Benzol abdestilliert war, hinterblieb nur noch eine schmierige Harzmasse. Um in dieser noch eventuell verhandenes Toluol nachzuweisen, destillierte ich dieselbe mit Wasserdampf; es gingen aber nur einige wenige Öltröpfchen über, die wohl noch anhängendes Benzol darstellten.

Es konnte also die Reaktion nicht im Sinne obiger Gleichung verlaufen sein.

Es lag schliesslich noch die Annahme nahe, dass sich durch Einwirkung der sich bei der Reaktion bildenden Bromwasserstoffsäure auf das p-Tolylhydrazinchlor-

hydrat gebromtes Tolylhydrazin gebildet habe. Dieses hätte nach Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser in letzterem nachweisbar sein müssen. Daher wurde das Waschwasser eingedampft und mit Natronlauge übersättigt. Es fiel allmählich eine Krystallmasse aus, welche durch Löslichkeitsverhältnisse, sowie durch den Schmelzpunkt als p-Tolylhydrazin erkannt wurde; auch lieferte eine qualitative Prüfung auf Brom ein negatives Resultat.

Es ist daher die Abspaltung der beiden Bromatome wohl als eine rein machanische zu betrachten. Das abgespaltene Brom seinerseits bedingt dann die Verschmierung und die reichliche Bildung der harzigen, stickstoffreichen Substanzen.

Nachdem dann das getrocknete Pulver, in Alkohol gelöst, längere Zeit mit Tierkohle behandelt war, wurde die alkoholische Lösung abfiltriert und verdunstet. Das nach einiger Zeit aus dem Alkohol krystallisierende krustige Produkt war immer noch bräunlich und mit Harzen durchsetzt.

Da aber der Körper in wässerigen Alkalien sehr leicht löslich war, und durch Säuren wieder unverändert ausgefällt werden konnte, während sich die stickstoffreichen Harze in alkalischem Wasser nicht lösen, so konnte diese Methode sehr gut zur Reinigung der entstandenen Verbindung benutzt werden. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation gelangte ich schliesslich zu einem Produkt, welches aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, perlmutterartig glänzenden Blättern krystallisierte. Die Elementaranalysen sowie Stickstoffbestimmungen entsprachen der Formel eines Körpers von der Zusammensetzung:

$$C_{11} H_{10} N_2 O_2.$$

0,1857 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4474 gr Kohlensäure, entsprechend

65,69 % Kohlenstoff und 0,0882 gr Wasser, entsprechend 5,27 % Wasserstoff.

0,1540 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3706 gr Kohlensäure, entsprechend 65,63 % Kohlenstoff und 0,0736 gr Wasser, entsprechend 5,32 % Wasserstoff.

0,1978 gr Substanz ergaben bei 27,5° und 758 mm Druck 24,6 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 13,65 % Stickstoff.

0,2415 gr Substanz ergaben bei 12° und 747 mm Druck 29,2 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 14,16 % Stickstoff.

Berechnet:		Gefunden:	
% C	65,35	65,69	65,63
% H	4,95	5,27	5,32
% N	13,86.	13,65	14,16.

Die Ausbeuten waren allerdings sehr schlechte, und wurde selbst im günstigsten Falle nur bis zu 16 % der Theorie an reinem Körper erhalten. Dieses wurde am besten erzielt bei Anwendung eines kleinen Überschusses von salzsaurem Salz.

Das Para-Tolyltetrahydro-ortho-Pyrazon ist eine beständige, gegen Verseifungsmittel sehr widerstandsfähige Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 231—232° liegt. Sie ist unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Eisessig und verdünntem Alkohol; aus letzterem krystallisiert sie in breiten Blättern, aus ersterem oft auch in wohlausgebildeten, büschelförmigen Nadeln. In verdünntem Ammoniak, überhaupt verdünntem Alkali löst sich der Körper leicht, um mit Salzsäure wieder schön krystallinisch auszufallen. Derselbe reduziert Fehling's Lösung sowie ammoniakalische Silberlösung, längere Zeit damit gekocht, erst nach einigen Stunden und zeigt die Bülow'sche Reaktion nicht, indem die Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure auf Zusatz von einem Stückchen Kaliumdichromat nicht rot, sondern nur

schwach gelblich gefärbt wird. Gegen Benzaldehyd, durch dessen Einwirkung versucht werden sollte unter Wasserabspaltung ein Kondensationsprodukt zu erhalten, verhält sich das Pyrazon indifferent. Ebenso bildet es eine Nitrosoverbindung nicht. Es entspricht in diesem Verhalten genau der analog konstituirten von Michaelis und Hermens erhaltenen gesättigten Verbindung, dem β-Succinylphenylhydrazid.

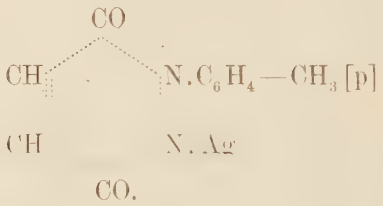
Wie weiter unten gezeigt werden wird, kann man dieselbe Verbindung durch Wechselwirkung gleicher Moleküle Maleïnsäureanhydrid und para-Tolylhydrazin, mit Umgehung der grossen Menge von Harzen, auf weit einfacherem Wege erhalten.

Versuch, das Para-Tolyltetrahydro-o-Pyrazon zu spalten durch Kochen mit Salzsäure.

1 gr Pyrazon wurde so lange mit konzentrierter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, bis Lösung eintrat. Beim Erkalten der Lösung schied sich ein krystallinischer Körper in reichlicher Menge aus. Derselbe wurde abfiltriert und getrocknet. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte es sich, dass der erhaltene Körper nicht etwa ein Spaltungsprodukt, sondern unverändertes Pyrazon war. Da sich die Verbindung als so widerstandsfähig erwies, so schloss ich dieselbe in ein Rohr ein und erhitzte das Ganze zwei Stunden lang auf 100°. Doch auch so konnte eine Spaltung nicht herbeigeführt werden, denn nach dem Erkalten war das Innere der Röhre ganz von Krystallen durchsetzt, deren Schmelzpunkt der des Pyrazons war. Das Ganze wurde darauf nochmals 4 Stunden lang auf 150° erhitzt, und stellte nun der Rohrinhalt eine braunschwarze Flüssigkeit dar. Dieselbe wurde auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen, und die wässrige Lösung nach dem Filtrieren verdunstet. Etwa bei der Spaltung entstandene Fumarsäure oder Maleïnsäure hätte sich hier

nachweisen lassen müssen. In der That schieden sich nach dem Verdunsten des Wassers lange Nadeln ab, die sich jedoch bei näherer Untersuchung als Chlorammonium erwiesen. Der Körper war also bei dieser Temperatur gänzlich gespalten unter Bildung von Ammoniak, beziehungsweise Salmiak.

Silbersalz des Para-Tolyltetrahydro-ortho-Pyrazons.



1 gr Pyrazon, in alkoholischer Lösung, wurde eine Zeit lang mit frisch gefälltem und bis zur Neutralisation ausgewaschenem Silberoxyd unter Zusatz von etwas Wasser am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abfiltrieren von dem überschüssigen Silberoxyd, schieden sich aus dem Filtrat allmählich feine gelbe, das Licht brechende Nadeln ab.

0,2967 gr Substanz in einem vorher gewogenen Tiegel verascht und geglüht, ergaben nach dem Erkalten des Tiegels 0,1033 gr Silber, entsprechend 34,81 % Silber.

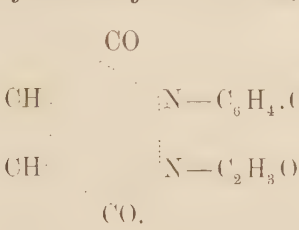
Berechnet:	Gefunden:
% Ag 34,95.	34,81.

Das Silbersalz ist fast unlöslich in Wasser und Alkohol, besser löslich in einem beiderseitigen Gemisch. Es krystalliert in gelben, stumpfen Nadeln, oft auch in grossen, kompakten Krystallen. Bei dem Versuch, es umzukrystallisieren, zersetzt es sich leicht.

Auf analoge Weise ein Kupfersalz zu erhalten, gelang nicht. Von organischen Derivaten konnte ich

jedoch die sehr schön krystallisierende Acetylverbindung sowie eine Benzoylverbindung darstellen, während das Imidwasserstoffatom gegen den Benzyl- sowie Alkylrest nicht austauschbar war.

Para-Tolyl-Acetyltetrahydro-ortho-Pyrazon.



1,3 gr Pyrazon wurde mit einem Überschuss von Essigsäure-Anhydrid so lange erhitzt bis Lösung eintrat. Nach dem Erkalten wurde dann viel Wasser hinzugefügt, und schied sich der zunächst ölig ausfallende Körper nach öfterem Durchschütteln und längerem Stehenlassen flockig krystallinisch ab. Nach dem Filtrieren aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert, kam der Körper in langen, durchsichtig weissen Nadeln heraus, die sich gern zu Büscheln zzsammenlagern.

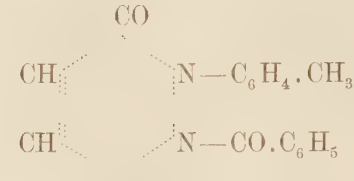
0,1960 gr Substanz gaben bei 15° und 754 mm Druck 19,8 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 11,79 % N.

0,2143 gr Substanz lieferten bei 14° und 741,5 mm Druck 21,3 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 11,46 % N.

Berechnet:	Gefunden:	
% N 11,47.	11,79	11,46.

Die Acetylverbindung schmilzt bei 138°. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig und verdünntem Alkohol. Von verdünntem Alkali wird sie in der Kälte nicht gelöst, wohl aber unter Spaltung in Essigsäure und Para-Tolyltetrahydro-ortho-Pyrazon beim Erhitzen. Dementsprechend reduziert sie Fehling's Lösung sehr schwer, auch bei längerem Erhitzen.

Para-Tolyl-Benzoyltetrahydro-ortho-Pyrazon.



1 gr der β-Tolylhydrazidverbindung wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Benzoylchlorid hinzugefügt, so dass die Flüssigkeit noch alkalisch blieb. Nach häufigem Umschütteln und längerem Stehenlassen wurde das zunächst abgeschiedene Öl fest. Die Flüssigkeit reagierte aber nach einigem Stehen trotz Zusatz von Natronlauge immer wieder sauer. Auch wurde bei dem Versuche, diesen Körper aus verdünntem Alkohol zu krystallisieren, ein beträchtlicher Teil Benzoësäure mit erhalten, welche von der entstandenen Verbindung absolut nicht zu trennen war. Es wurde deshalb versucht, analog der Acetylverbindung, mit Hülfe von Benzoësäure-Anhydrid zu diesem Körper zu gelangen.

1 gr Pyrazon wurde zunächst allmählich in die berechnete Menge Benzoësäure-Anhydrid eingetragen, und dann noch soviel Benzoësäure-Anhydrid hinzugefügt, bis alles Hydrazid darin gelöst war. Nach dem Erkalten wurde viel Wasser hinzugefügt, und konnte sofort ein gelbliches Öl ausgefällt werden, welches nach 2 Tagen ganz erstarrt war. Die erstarrte Masse wurde nach dem Abfiltrieren aus Alkohol krystallisiert. Dieselbe war aber sehr leicht löslich, selbst in ganz verdünntem kalten Alkohol, und war es deshalb sehr schwer, den Körper aus dem Lösungsmittel zu isolieren. Am besten gelang es durch Ausfrierenlassen. Es wurde so eine in feinen, weissen Nädelchen krystallisierende Verbindung erhalten, deren Schmelzpunkt bei 111° liegt.

0,2259 gr Substanz lieferten bei 14° und 765 mm Druck 17.5 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 9,09 % N.

Berechnet:	Gefunden:
% N 9,15.	9,09.

Die Verbindung ist unlöslich in kaltem Wasser, in heissem schmolz sie, um beim Abkühlen wieder zu erstarren. Sie ist leicht löslich schon in kaltem Alkohol, Chloroform, Aceton, Äther und Eissessig. Von kalter Natronlauge wird sie nicht angegriffen, während sie beim Erhitzen in ihre Komponenten gespalten wird. Daher reduziert sie Fehling's Lösung sehr schwer.

Es erübrigte nun noch, um bei der Darstellung dieser β-Hydrazidverbindungen über die in der Reihe der ungesättigten zweibasischen Säuren zwischen Fumarsäure und Maleïnsäure herrschende Stereoisomerie vielleicht einigen Aufschluss zu geben, die Einwirkung des Maleïnsäurechlorides auf salzsaures Phenylhydrazin sowie para-Tolylhydrazinchlorhydrat zu prüfen. Ergab sich, dass unter denselben Verhältnissen die Einwirkung hier glatter von Statten ging und vielleicht gleich krystallinische Substanzen erhalten wurden, so konnte das nur an der in der Maleïnsäure angenommenen räumlich symmetrischen Stellung liegen, welche dieselbe reaktionsfähiger und zur Bildung gesuchter Körper geeigneter machte. Da sich aber das Maleïnsäurechlorid erfahrungsgemäss sehr bald nach der Darstellung in das Fumarylchlorid umwandelt, so glaubte ich den Versuch mit dem Homologen des Maleïnsäurechlorides, dem Citraconylchlorid, ausführen zu können.

Über die Darstellung letzgenannten Chlorides bestehen nur spärliche Angaben.

Während Gerhardt und Chiozza[1] angeben, dasselbe durch Zersetzen von Citraconsäure-Anhydrid mit Phosphorpentachlorid erhalten zu haben, und Petri[2] dieses

[1] Gerhardt u. Chiozza, Ann. d. Chemie 87. 294.

[2] Petri, Ber. d. D. Chem. Ges. XIV. 1635.

bestätigt, indem er zugleich mitteilt, dass das Chlorid bei 17 mm Druck bei 83° siedet, bestreitet Strecker[1], dass es Petri auf diesem Wege mit Sicherheit gelungen sei, die Existenz eines Chlorides der Citraconsäure nachzuweisen. Er will vielmehr dasselbe durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citraconsäure erhalten haben, und beschreibt das Chlorid als eine farblose, stechend riechende und zu Thränen reizende Flüssigkeit, die bei 17,5 mm Druck und einer Temperatur des Paraffinbades von 133° bei 95° übergeht. Das spezifische Gewicht giebt er zu 1,408, bezogen auf Wasser von 16,4° an.

Ich habe zur Darstellung des Chlorides beide Wege eingeschlagen und gefunden, dass weder auf die eine, noch die andere Weise befriedigende Resultate erzielt werden.

Von vornherein scheint die Säure sich zur Darstellung besser zu eignen als das Anhydrid; denn während in ersterem Falle beim Zusammenbringen der beiden Agentien schon lebhafte Reaktion unter starker Erwärmung stattfindet, reagiert das Phosphorpentachlorid mit dem Citraconsäure-Anhydrid augenscheinlich garnicht. Ich verwendete deshalb zur Darstellung zunächst die Säure.

Zu 25 gr Säure wurde allmählich etwas mehr als die berechnete Menge Phosphorpentachlorid hinzugefügt. Schon beim Hinzubringen einiger weniger Gramme trat unter Entweichen von Strömen von Salzsäure heftige Erwärmung ein, so dass der Kolben nach Hinzufügung einer weiteren Menge von Phosphorpentachlorid gekühlt werden musste. Bald hatte sich das Gemisch verflüssigt, und wurde nun die Reaktion träger. Es wurde dieselbe deshalb durch Erwärmen des Kolbens auf dem Wasserbade und schliesslich während einer Stunde bei 121° im Ölbade unterstützt. Sämmtlich eingetragenes Phosphorpentachlorid war nun gelöst. Beim Stehenlassen über Mittag hatte sich aber am Boden des Kolbens eine reichliche Krystallmasse abgesetzt, die sich bei näherer Unter-

[1] Strecker, Ber. d. D. Chem. Ges. XV. 1640.

suchung als wieder ausgeschiedenes Phosphorpentachlorid erwies. Daher wurde der Kolbeninhalt nochmals im Ölbade auf eine Temperatur von 125 bis 130° während einer Stunde erhitzt. Es löste sich alles Pentachlorid glatt auf, um nach einigem Stehen wieder auszukrystallisieren. Da aber die ausgeschiedene Menge bedeutend mehr war, als der kleine angewandte Überschuss, so musste offenbar bei der Reaktion nicht alles Phosphorpentachlorid verbraucht sein, und dementsprechend nicht alle Säure in Chlorid übergeführt sein. Die gelbe Flüssigkeit wurde nun von der Krystallmasse abfiltriert und nach Auswaschen der letzteren mit Phosphoroxychlorid, der Destillation im Vakuum unterworfen. Zunächst ging Phosphoroxychlorid über, dann Phosphorpentachlorid, welches sich im Rohr festsetzte und nach Unterbrechen der Destillation durch Erhitzen des Ansatzrohres entfernt werden musste; schliesslich siedete bei 17 mm Druck bei 83 bis 90° das Chlorid. Der letzte Teil, nochmals fraktioniert, siedete bei 10 mm Druck und einer Ölbadtemperatur von 113—114° konstant bei 80—81,5°, was den Angaben Streckers ungefähr entsprechen dürfte.

Da nun das Chlorid immer noch einige Spuren von Phosphoroxychlorid sowie Phosphorpentachlorid enthielt, so hätte man bei einer Chlorbestimmung mehr Chlor finden müssen, als der berechneten Menge entsprach. Das war aber nicht der Fall; die Analyse ergab vielmehr, dass höchstens $^2/_5$ des Reaktionsproduktes in Chlorid übergeführt waren. Statt 42,51 % Chlor fand ich nur 17,61 % Chlor. Daher lag die Vermutung nahe, dass nebenher Anhydrid gebildet werde, und sobald dieses entstanden sei, Chlorid nicht mehr erhalten werde. Ein etwas besseres Resultat konnte ich erzielen, wenn ich einen grossen Überschuss Phosphorpentachlorid rasch eintrug, das Gemisch auf offener Flamme erhitzte und weiter wie eben angeführt verfuhr. Bei einer Chlorbestimmung wich jedoch auch hier die gefundene Zahl

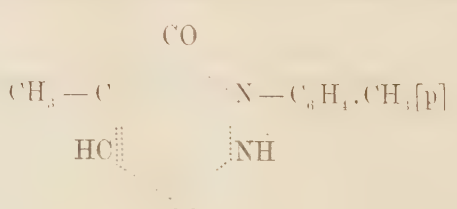
von der berechneten bedeutend ab; denn statt 42,51 % Chlor wurden nur 26,11 % Chlor gefunden. Das entspricht den Angaben von Gerhardt und Chiozza sowie Petri, welche bei der Untersuchung ihrer Produkte aus Citraconsäure-Anhydrid und Phosphorpentachlorid stets zu wenig Chlor gefunden haben.

Im Verfolg des zweiten Weges stellte ich zunächst fest, dass das Anhydrid mit dem Phosphorpentachlorid ohne weiteres garnicht reagierte; auch beim Erhitzen beider im Reagensrohre trat unter etwas Dunkelfärbung des Gemisches nur Lösung des Pentachlorides ein. Es wurden deshalb gleiche Moleküle Citraconsäure-Anhydrid und Phosphorpentachlorid in ein Rohr eingeschmolzen und zwei Stunden lang im Wasserbade erhitzt.

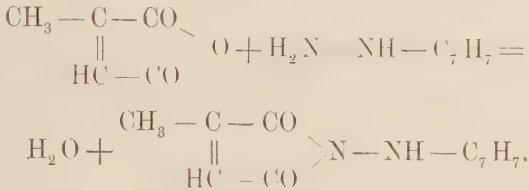
Ausser Dunkelfärbung des Anhydrides hatte nach dieser Zeit eine weitere Reaktion nicht stattgefunden, und konnte ich auch bei längerem Erhitzen eine Veränderung des Gemisches nicht wahrnehmen.

Unterdessen war es gelungen die mit Hülfe dieses Chlorides darzustellende Verbindung in guter Ausbeute auf ganz andere Weise zu erhalten, und wurde deshalb der sehr schwierige und langwierige Weg, das Citraconylchlorid rein zu erhalten, verlassen. Es ist nur noch zu erwähnen, dass dasselbe eine wasserhelle Flüssigkeit darstellt, welche, zu Thränen reizend und sämmtliche Schleimhäute stark angreifend, sehr unbequem zu handhaben ist.

Para-Tolyl-Methyltetrahydro-ortho-Pyrazon.



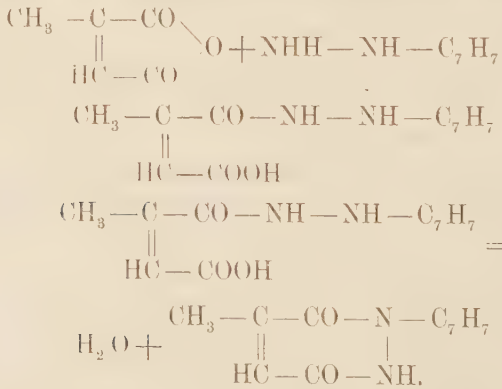
Gemäss einer Vorschrift von Hötte[1], die Darstellung eines α-Succinylphenylmonohydrazids durch Wechselwirkung gleicher Moleküle Bernsteinsäureanhydrid und Phenylhydrazin betreffend, versuchte ich aus Citraconsäureanhydrid und para-Tolylhydrazin eine analog konstituierte Verbindung darzustellen. Die Kondensation sollte nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Dementsprechend wurden 10 gr p-Tolylhydrazin mit der auf ein Molekül berechneten Menge Citraconsäureanhydrid in einem Rundkolben zusammengebracht und durchgeschüttelt. Unter Zusammenschmelzen und Erwärmung trat sofort lebhafte Reaktion ein, und resultierte eine zähflüssige Masse. Dieselbe wurde dann in einem Paraffinbade 4 Stunden lang auf 150—160 ° erhitzt, und hatte sich nach dieser Zeit unter deutlich wahrnehmbarer Wasserabspaltung am Rande des Kolbens schon eine krystallinische Verbindung abgeschieden. Das Reaktionsprodukt, eine braunrote, zäh erstarrte Masse, wurde nun von dem Kolben mit mässig warmem Alkohol losgelöst und durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Alkohol gereinigt. Auf dem Filter hinterblieb eine nun schon weisse, krystallisierte Verbindung, deren Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkrystallisieren aus viel siedendem Alkohol bei 253 ° konstant lag. Bei näherer Untersuchung erwies sich der Körper als sehr widerstandsfähig und beständig. So reduzierte er Fehling's Lösung weder in der Kälte noch beim Erhitzen, selbst nicht nach längerer Zeit. Die Bülow'sche Reaktion lieferte er nicht. Beim Kochen mit konzentrierter Natron-

[1] Hötte, J. pr. [2.] 35. 293.

lauge löste er sich allmählich auf, um beim Abkühlen eine gallertartige, weisse Verbindung wieder abzuscheiden, die auf Zusatz von Wasser löslich war, also wohl als Natriumsalz der entstandenen Verbindung zu betrachten war. Bestärkt durch dieses ganze Verhalten, entstand die Vermutung, ob die Reaktion hier nicht anders wie bei den gesättigten Verbindungen verlaufe, und anstatt der erwarteten α-Verbindung vielleicht eine β-Verbindung entstanden sei. War dieses der Fall, so musste der Körper die diesen β-Verbindungen zukommende Eigenschaft, sich in verdünntem Alkali zu lösen, um mit Säuren wieder unverändert auszufallen, zeigen. In der That löste sich die entstandene Verbindung sehr leicht in verdünntem Ammoniak und fiel auf Zusatz von Säure wieder schön krystallinisch aus. Es war also keine Frage, dass der hier resultierende Körper als ein β-Citraconyl-para-Tolylhydrazid anzusprechen sei. Den Bildungsvorgang kann man sich dann vielleicht so erklären, dass beim Zusammenbringen beider Agentien das Anhydrid zunächst aufgespalten wurde, und sich ein Additionsprodukt bildete, welches dann beim weiteren Verlauf der Reaktion Wasser abspaltete und in die erwähnte Verbindung überging:



0,3022 gr Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,7372 gr Kohlensäure, entsprechend 66,53 %

Kohlenstoff und 0,1556 gr Wasser, entsprechend 5,72 % Wasserstoff.

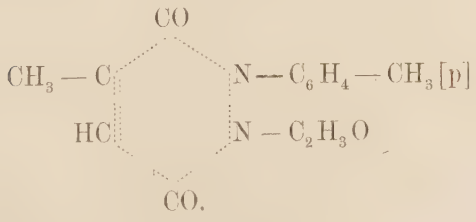
0,3208 gr Substanz gaben bei 13 ° und 754 mm Druck 34,5 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 12,61 % N.

Berechnet:	Gefunden:
% C 66,66	66,53
% H 5,55	5,72
% N 12,96.	12,61.

Das β-Citraconyl-para-Tolylhydrazid ist in Wasser unlöslich, ebenso in Äther und Chloroform, schwer löslich in verdünntem siedendem Alkohol, aus dem es in prachtvoll ausgebildeten Säulen, die sich gern warzenförmig vereinigen, krystallisiert. Aus Eisessig, in dem es leicht löslich ist, kommt es gleichfalls in schön ausgebildeten stumpfen Nadeln heraus. Der Schmelzpunkt liegt bei 253 °.

Es war also auf diese Weise ein Weg gegeben, die sonst so schlecht zugänglichen β-Verbindungen leicht und in reichlicher Ausbeute zu erhalten. Denn während bei Anwendung der Chloride oft nur unkrystallinische Verbindungen erhalten wurden, oft die in so grosser Menge auftretenden harzigen Produkte die Ausbeute sehr beeinträchtigten, so war die Darstellung der Verbindungen auf diesem Wege ohne grosse Schwierigkeiten möglich.

Para-Tolyl-Methyl-Acetyltetrahydro-o-Pyrazon.



Ähnlich wie bei dem p-Tolyltetrahydro-o-Pyrazon gelang auch hier die Darstellung einer Acetylverbindung.

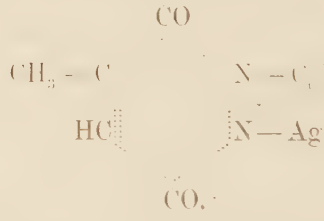
1 gr der Verbindung wurde mit einem Überschuss von Essigsäure-Anhydrid so lange gekocht, bis Lösung eintrat. Auf Zusatz von Wasser fiel dann sofort ein Öl aus, welches sich nach einigem Umschütteln in eine weisse, flockig krystallinische Masse verwandelte. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, stellte dieselbe sehr schöne, lange weisse Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 127° lag.

0,1753 gr Substanz lieferten bei 13° und 748 mm Druck 16,2 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 10,75 % N.

Berechnet:	Gefunden:
% N 10,85.	10,75.

Die Acetylverbindung ist löslich in heissem Wasser, leicht löslich in verdünntem, siedendem Alkohol und kaltem Eisessig. In verdünntem Alkali ist sie in der Kälte unlöslich, während sie beim Erhitzen in das β-Citraconyl-p-Tolylhydrazid und Essigsäure gespalten wird. Demgemäss reduziert sie Fehling's Lösung nicht.

Silbersalz des Para-Tolyl-Methyltetrahydro-o-Pyrazons.



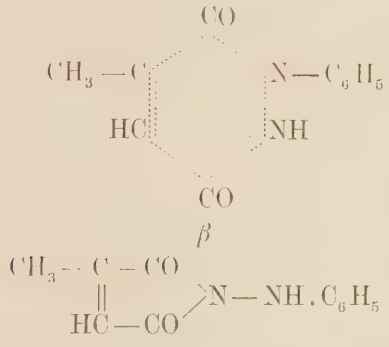
Auch ein Silbersalz war, analog dem des p-Tolyltetrahydro-ortho-Pyrazons, nicht schwer zu erhalten.

1 gr β-Citraconyl-p-Tolylhydrazid wurde in verdünntem Alkohol gelöst und mit gut ausgewaschenem, feuchtem Silberoxyd eine Zeit lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abfiltrieren schied sich das Silbersalz in feinen, lebhaft glänzenden Nädelchen ab.

0,2454 gr Substanz gaben, in einem gewogenen Tiegel verbrannt und geglüht, 0,0824 gr Silber, entsprechend 33,57 %.

Berechnet:	Gefunden:
% Ag 33,44.	33,57.

Phenyl-Methyltetrahydro-ortho-Pyrazon und α-Citraconylphenylhydrazid.



α.

Um nun zu sehen, ob bei diesen ungesättigten Verbindungen in allen Fällen, auch bei Kondensationen mit Phenylhydrazin die β-Hydraziderivate entstehen, wurde versucht, auf nachstehende Weise ein β-Citraconylphenylhydrazid zu erhalten.

Gleiche Moleküle Citraconsäureanhydrid und Phenylhydrazin wurden in einem Kolben zusammengebracht. Es trat sogleich so heftige Reaktion ein, dass das Gemisch lebhaft aufkochte und beim Erkalten erstarrte. Auch hier wurde das Ganze dann noch 4 Stunden in einem Paraffinbade auf 150—160 ° erhitzt, damit alles Wasser abgespalten würde. Das Reaktionsprodukt stellte nun eine homogene, glasig durchsichtige Masse von braunroter Farbe dar, welche in Alkohol löslich war. Um die entstandene Verbindung zunächst von diesen färbenden Bestandteilen zu befreien, löste ich sie mit lauwarmem Alkohol vom Kolben los und filtrierte. Der zurück-

bleibende Körper repräsentierte sich als dunkelgelbe, krustige Masse, welche in viel heissem Alkohol gelöst werden konnte. Aus diesem umkrystallisiert, konnten aus dem Filtrat gelbe, feste Krusten erhalten werden, welche kompakt ausgebildete Krystalle darstellten. Dieselben erwiesen sich aber als alkaliunlöslich und reduzierten Fehling's Lösung beim Erwärmen sofort. Es war also wahrscheinlich eine α-Verbindung entstanden.

Zu gleicher Zeit bemerkte ich aber, dass aus dem zur Entfärbung des Reaktionsproduktes angewandten Alkohol am Rande der Krystallisierschale kleine Krystallbäumchen anschossen, die sich bei dem Verdunsten des Alkohols bald vermehrten. Dieselben erwiesen sich bei der Untersuchung als leicht löslich in verdünntem Ammoniak, und konnten mit Säure als feine weisse Nädelchen wieder ausgefällt werden. Fehling's Lösung reduzierten sie erst nach längerem Erhitzen. Auch zeigten sie nicht die Bülow'sche Reaktion, während die oben erwähnte Verbindung dieselbe deutlich erkennen liess. Danach hatten sich bei dieser Reaktion offenbar α- und β-Verbindung nebeneinander gebildet; die β-Verbindung, als in Alkohol leicht löslicher, war gleich bei dem Anreiben mit lauwarmem Alkohol in Lösung gegangen, während die α-Verbindung, als in Alkohol schwer löslicher, zurückgeblieben war. Um auch die letzten Spuren der β-Verbindung aus der α-Verbindung herauszuziehen, rieb ich die gelben Krusten zunächst in einer Reibschale mit verdünntem Ammoniak an und filtrierte. Beim Übersättigen des Filtrats mit Salzsäure schied sich nur noch wenig von der β-Verbindung aus. Es wurde überhaupt bei diesem Kondensationsprozess hauptsächlich α-Verbindung erhalten, während die β-Verbindung in nur untergeordneter Menge resultierte.

Ob nun bei diesen Kondensationen immer zwei Verbindungen entstehen oder bei der einen nur eine, bei der anderen zwei, welche von den beiden Verbindungen, ob

α- oder β-Verbindung, und durch welche Gründe das Entstehen der einen oder anderen Verbindung bedingt ist, das lässt sich von vornherein nicht vorhersehen. Jedenfalls empfiehlt es sich das erhaltene Reaktionsprodukt zunächst stets mit verdünntem Alkali zu behandeln; ist dann β-Verbindung zugegen, so wird dieselbe in Lösung gehen, während die α-Verbindung unangegriffen zurückbleibt.

Da die Krystalle des α-Citraconylphenylhydrazids trotz mehrmaligem Umkrystallisieren durch eingeschlossene Mutterlauge immer noch ziemlich dunkel gefärbt waren, so wurde der Körper, in Alkohol gelöst, längere Zeit mit Tierkohle behandelt. Nach dem Abfiltrieren konnte dann aus dem Filtrat eine in zitronengelben, glänzenden Krusten krystallisierende Verbindung gewonnen werden, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol konstant blieb.

0,3008 gr Substanz lieferten bei 15 ° und 765 mm Druck 35,6 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 13,95 % N.

Berechnet:	Gefunden:
% N 13,86.	13,95.

Das α-Citraconylphenylhydrazid ist unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Chloroform und siedendem Alkohol, sehr leicht löslich in Aceton. Von verdünntem Alkali wird es in der Kälte weder gelöst noch angegriffen, während es beim Erhitzen zersetzt wird. So reduziert es Fehling's Lösung beim Erwärmen. Der Körper zeigt die Bülow'sche Reaktion und ist in konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoller, an Kobaltsolution erinnernder rosa Farbe löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 159 °.

Das β-Citraconylphenylhydrazid wurde nach vorausgegangener Reinigung mit Ammoniak und Ausfällen mit Säure aus sehr verdünntem Alkohol krystallisiert, und stellte nach einmaligem Umkrystallisieren eine in feinen,

weissen Nädelchen krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 226,5 ° dar.

0,2495 gr Substanz lieferten bei 14 ° und 764 mm Druck 28,6 cbm feuchten Stickstoff, entsprechend 13,56 % N.

Berechnet:	Gefunden:
% N 13,86.	13,56.

Die Verbindung ist löslich in siedendem Wasser, Chloroform und Aceton, leicht löslich in Eisessig und verdünntem Alkohol; aus letzterem krystallisiert sie in Nadeln, die sich oft warzenförmig vereinigen. Fehling's Lösung wird von dem Körper nicht reduziert, auch giebt er nicht die Bülow'sche Reaktion.

Para-Tolyltetrahydro-ortho-Pyrazon aus Maleïnsäureanhydrid und p-Tolylhydrazin.

Hatte ich auf diesem sehr einfachen Wege zwei wohlcharakterisierte β Verbindungen darstellen können, so war es vielleicht nicht ausgeschlossen, auf analoge Weise das schon aus Bibromsuccinylchlorid und p-Tolylhydrazinchlorhydrat erhaltene Pyrazon durch Wechselwirkung gleicher Moleküle Maleïnsäureanhydrid und p-Tolylhydrazin zu erhalten.

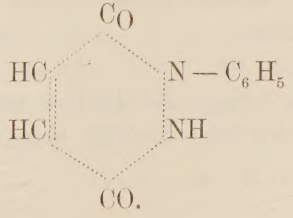
Ein angestellter Versuch bestätigte die Vermutung und lieferte die erwartete Verbindung in reichlicher Menge. Gleiche Moleküle Maleïnsäureanhydrid, nach der Anschütz'schen[1] Methode dargestellt, und p-Tolylhydrazin wurden in einem Kolben zusammengebracht und in einem Paraffinbade erhitzt. Bei 135 ° trat so heftige Reaktion ein, dass das Gemisch stark aufkochte und blasig auftrieb. Die Temperatur wurde dann wie bei den anderen Versuchen 4 Stunden lang auf 150—160 ° erhalten. Nach dieser Zeit hatte sich eine krustige, kuchenartig aufgetriebene Masse gebildet, welche mit

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. XII. 2281.

mässig warmem Alkohol aus dem Kolben losgespült und reingewaschen wurde. Nach dem Trocknen wurde das nun schon ziemlich reine Reaktionsprodukt mit verdünntem Ammoniak behandelt, und löste sich der Körper in demselben mit gelblicher Farbe glatt auf. Nach Filtrieren der Flüssigkeit konnte durch Übersättigen mit verdünnter Salzsäure ein weisses, krystallinisches Produkt ausgefällt werden. Ein Teil, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, zeigte die charakteristischen, perlmutterartig glänzenden Blätter vom Schmelzpunkt 231 bis 232 °.

Um die Identität der entstandenen Verbindung mit dem aus Bibromsuccinylchlorid und salzsaurem p-Tolylhydrazin erhaltenen Körper nachzuweisen, wurde auch noch das Acetylderivat des Pyrazons dargestellt. Auf gleiche Weise wie schon oben bei Darstellung der Acetylverbindung erwähnt, wurde auch hier ein Körper erhalten, der, in langen weissen Nadeln krystallisierend, in den physikalischen Eigenschaften mit dem Acetylderivat vollkommen harmonirte. Der Schmelzpunkt war hier wie dort 138 °. Es war also auf diese Weise möglich das früher aus Bibromsuccinylchlorid und p-Tolylhydrazinchlorhydrat so schlecht zugängliche para-Tolyltetrahydro-o-Pyrazon in reichlicher Ausbeute zu erhalten; denn während ich bei Darstellung des Körpers aus dem Chlorid im besten Falle nur bis zu 16 % der Theorie an reinem Produkt erhalten konnte, erzielte ich so, ohne Berücksichtigung der Mutterlaugen, 34,6 % der theoretischen Ausbeute.

Phenyltetrahydro-ortho-Pyrazon aus Maleïnsäureanhydrid und Phenylhydrazin.



Durch die Bildung des eben besprochenen sechsgliedrigen Ringes bestärkt, glaubte ich annehmen zu dürfen, dass bei der Kondensation mit Phenylhydrazin gleichfalls eine β-Verbindung entstehe, und zwar die, welche ich mich früher vergeblich bemüht hatte, aus Bibromsuccinylchlorid und salzsaurem Phenylhydrazin zu erhalten.

Eine Kondensation gleicher Moleküle Maleïnsäureanhydrid und Phenylhydrazin war schon früher von Hötte[1] versucht worden, und bezeichnet er das so dargestellte Produkt als ein α-Maleïnphenylhydrazin, welches sehr schwierig in reinem Zustande zu erhalten sei.

Im Sinne der früheren Kondensationen brachte ich gleiche Moleküle Maleïnsäureanhydrid und Phenylhydrazin zusammen und erhitzte das heftig sich erwärmende Gemisch 3 Stunden lang im Ölbad auf 140—150 °. Bei 145 ° konnte ich beobachten, dass die bis dahin stark kochende Masse plötzlich erstarrte. Nach Beendigung der Reaktion war ein fester, braunschwarzer Kuchen entstanden, welcher nach dem Zertrümmern des Kolbens in einer Reibschale fein zerrieben und mit verdünntem Ammoniak ausgezogen wurde. Nach dem Filtrieren blieb auf dem Filter eine amorphe, schwärzliche Masse zurück, welche brenzlich roch, während durch Übersättigen des Filtrats mit Salzsäure ein gelbweisser Körper, welcher unter dem Mikroskop feine verästelte Nädelchen zeigte, ausgefällt werden konnte. Aus verdünntem Weingeist krystallisiert, stellte derselbe feine Nadeln von rosaweisser Farbe dar, welche nach zweimaliger Umkrystallisation den von Hötte erwähnten Schmelzpunkt 259 ° zeigten.

0,2620 gr Substanz lieferten bei 16 ° und 758,5 mm Druck 33 cbm Stickstoff, entsprechend 14,74 % N.

Berechnet:	Gefunden:
% N 14,89.	14,74.

Der Körper zeigte die Bülow'sche Reaktion nicht, reduziert Fehling'sche Lösung beim Erhitzen erst nach

[1] Hötte, J. pr. [2.] 35.

längerer Zeit und schmilzt unter vorheriger Sublimation bei 259 °. Wie die übrigen β-Verbindungen liefert er mit Essigsäureanhydrid leicht eine Acetylverbindung.

Es war also nicht, wie Hötte angiebt, eine fünfgliedrige, sondern eine sechsgliedrige ungesättigte Verbindung entstanden. Hötte muss, vielleicht abgeschreckt durch die sich bei der Kondensation bildenden Harze, den entstandenen Körper offenbar nicht näher untersucht haben, und hat, sich stützend auf seine Erfahrungen mit den Anhydriden gesättigter Säuren, ohne weiteres geschlossen, dass der erhaltene Körper eine α-Verbindung sei. Hätte er das Verhalten des Körpers gegen verdünnte Alkalien geprüft, so würde er gefunden haben, dass die Verbindung auf diese Weise sehr leicht von dem Harz zu trennen ist, und dass dann durch Ausfällen mit Salzsäure ein Produkt erhalten werden kann, welches an Reinheit nichts zu wünschen übrig lässt.

Aus der in verdünntem Ammoniak unlöslichen braunen Harzmasse versuchte ich noch eine eventuell nebenbei entstandene α-Verbindung zu isolieren. Trotz anhaltender Behandlung mit Tierkohle, gelang es jedoch nicht, die Masse zu reinigen oder in krystallinischem Zustande zu erhalten. Es hinterblieb stets ein dunkelbraunes Harz, welches Fehling's Lösung schon in der Kälte reduzierte.

Es ergiebt sich also, dass, während bei Kondensationen der Säurechloride mit den salzsauren Salzen teils nur unkrystallinische Substanzen erhalten werden, teils durch die in sehr grosser Menge auftretenden Harze die Ausbeute auf ein Minimum herabgedrückt wird, der Prozess bei Kondensationen von Anhydriden mit Basen in möglichst einfacher und glatter Weise verläuft. Somit ist ein leichter und lohnender Weg zur Darstellung dieser ungesättigten, einen sechsgliederigen Ring bildenden β-Hydrazidverbindungen gegeben.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine willkommene Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zuteil werden liess.

Rostock i. M., im Juni 1894.

Otto Klamroth.